



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Tesis Doctoral en Ingeniería Química

**DESARROLLO DE FILMS DELGADOS A PARTIR DE COPOLÍMEROS
BLOQUE CON MORFOLOGÍA CONTROLADA**

MARÍA GABRIELA PASSARETTI

Bahía Blanca

Argentina

2019

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre julio del 2014 y marzo del 2019, bajo la dirección de los Dres. Marcelo A. Villar y Daniel A. Vega, ambos Profesores de la Universidad Nacional del Sur e Investigadores del CONICET.

María Gabriela Passaretti



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/...../..... , mercedo la
calificación de(.....)

AGRADECIMIENTOS

Sin duda para mí, la parte más difícil de escribir y tanta gente que agradecer (espero no olvidarme de nadie).

A *Esteban*, mi compañero de vida en todo, por su infinita paciencia (especialmente con mí "carácter"), por su amor incondicional y por siempre siempre estar acompañándome, por la hermosa vida que formamos juntos y por cumplir una meta más.

"*Al Coco y la Marilyn*" (mis papás) que siempre creyeron en mí, me apoyaron y acompañaron en esta difícil decisión. A mis hermanas "*Marry y Paula*" también por siempre acompañarme y estar a pesar de la distancia. Especialmente a Marry por darme el hermoso regalo de ser la madrina de *Tintín*!

A Roxana "*mi amiga del alma*", gracias por empujarme tanto al principio cuando me costaba tanto la distancia.

A mis directores Marcelo y Daniel por haberme dado esta gran oportunidad confiando en mí, acompañándome y aconsejándome aún con mí "*rebeldía*". Y por supuesto a Olivia, mi "*tercer directora*" que me dio la vida, por aparecer justo cuando más necesitaba, gracias por tanta enseñanza, no solo encontré una gran compañera sino una gran amiga.

A todos los integrantes de "*La Gran Ofi del fondo*" (Aye, Yami, Julie, Mecha, Sole, Dai, Seba y Guapa) por hacernos parte del grupo donde formamos grandes amistades.

A "*Flia Pioneros*" (Eri, Anibal, Ángel, Adrián, Fer y Verito) compañeros y amigos de viajes y juntadas que hicieron que la distancia no se sienta tanto.

A todo el personal de PLAPIQUI y en especial al grupo de polímeros por su cálida bienvenida y compañerismo que hacen que el día a día sea mejor.

Al CONICET, la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), y a la Universidad Nacional del Sur (UNS) por el apoyo financiero brindado para la realización de esta tesis doctoral.

A todos ustedes, muchas gracias!

Gaby

RESUMEN

Un material compuesto es un material que se forma por la mezcla de dos o más materiales con propiedades diferentes entre sí, que al combinarse producen un nuevo material con propiedades distintas al de sus componentes individuales. En los materiales particulados, el componente mayoritario se conoce como matriz y el minoritario como relleno. El interés industrial por los materiales compuestos a base de matrices termoplásticas se debe principalmente a la versatilidad de usos y aplicaciones que presentan. Los rellenos (o cargas) de mayor interés comercial son los de origen mineral debido, principalmente, a su relativo bajo costo y alta disponibilidad, dando lugar al desarrollo de nuevos materiales compuestos de un costo relativamente bajo. Utilizando diferentes polímeros como matriz y distintos rellenos se pueden modificar las propiedades ópticas, térmicas, de barrera, mecánicas, etc., y, de esta forma, diseñar materiales compuestos “a medida” para distintas aplicaciones específicas. La correcta dispersión de las partículas de relleno depende en gran medida de la compatibilidad entre el polímero y la carga, y también de los métodos empleados para su obtención y procesamiento. Algunos de los métodos más utilizados son el mezclado en fundido, en solución o una combinación de ambos.

Por otro lado, durante las últimas décadas ha crecido el interés por el desarrollo de materiales poliméricos con fuerte anisotropía en sus propiedades eléctricas, magnéticas, mecánicas, ópticas, de transporte o térmicas para su uso en variadas aplicaciones, tales como sensores y actuadores, prótesis óseas, electrónica, fotónica y membranas, entre otros. Los copolímeros bloque resultan de particular interés debido a los diversos arreglos macroscópicos que presentan, permitiendo un control sobre la distribución y orientación de las cargas.

En esta tesis se desarrollaron películas de materiales compuestos a base de diferentes matrices poliméricas termoplásticas utilizando dos tecnologías de procesamiento. Para modificar las propiedades de las películas desarrolladas, se incorporaron diferente tipo de cargas. La aplicación posterior de flujos de corte y tratamientos térmicos mejoro aún más la estructura interna de largo alcance y las propiedades finales de los compuestos. Las películas obtenidas se caracterizaron mediante técnicas complementarias de análisis para estudiar la morfología y determinar las propiedades finales.

Los resultados obtenidos mostraron que los materiales desarrollados orientados se pueden proponer como membranas selectivas para remoción de nitrógeno de corrientes de gas natural y remoción de dióxido de carbono post combustión. En cuanto a las películas compuestas obtenidas por mezclado en fundido y termo-compresión, se comprobó su capacidad de barrera a la radiación UV, protegiendo aguas saborizadas susceptibles a este tipo de radiación.

ABSTRACT

A composite material is a material obtained from combining two or more constituent material with different properties between them that, when combined produce a new material with different properties from the individual components. In the case of particulate composites, the component with higher concentration is known as the matrix while the one with lower concentration is the filler. The industrial interest for composite material based on thermoplastic matrices is mainly due to the versatility of the material, in relation to its uses and applications. The fillers (or charges) of high commercial interest are those of mineral origin, mainly owing to its relative low cost and high availability, resulting in the development of new relatively low cost composite materials. Using different polymer as matrix and different fillers, it is possible to modify the material (optical, thermal, barrier and mechanical, etc) properties and thus, design tailored composite materials for different specific applications. The correct dispersion of the filler particles largely depends in the compatibility between the polymer matrix and the filler particles, and also on the methods used to obtain and Process the composite material. Some of the most used methods are the melt mixing, solution mixing or a combination of both.

Moreover, the interest for developing polymeric materials with strong anisotropy on its (electric, magnetic, mechanical, optical, transport or thermal) properties has greatly increased in the last decades due to its potential use on various applications like: sensors, and actuators, bone prosthesis, membranes and other uses in the fields of electronics and photonics. Block copolymers are of particular interest due to the multiple macroscopic arrangements that they can feature, which allows controlling the distribution and orientation of the fillers.

In this thesis, composite material films were developed, using different thermoplastic polymeric matrices and two processing technologies. In order to modify the properties of the films, different kind of filler were introduced. The subsequent application of shear flows and thermal treatments further improved the long range internal structure and final properties of the composites. The films were characterized through complementary analysis techniques in order to study the morphology and determine its final properties. The results showed that the developed oriented material can be proposed to be used as selective membranes for nitrogen removal from natural gas streams and carbon dioxide removal post-combustion. Regarding the composite films obtained from melt mixing and thermo compression, its UV radiation barrier capacity was proved, which was tested for the protection of flavored water sensitive to this type of radiation.

ÍNDICE

1. Introducción	1
1.1. Generalidades	3
1.1.1. Importancia	3
1.1.2. Clasificaciones generales	5
1.1.3. Copolímeros	8
1.1.4. Materiales compuestos	11
1.1.4.1. Mezclas de polímeros (blends)	12
1.1.4.2. Polímeros-partículas	13
1.2. Objetivos	15
1.3. Organización de la Tesis	16
1.4. Referencias	17
2. Materiales y Métodos	21
2.1. Materiales	23
2.1.1. Matrices poliméricas	23
2.1.1.1. Copolímeros tribloque poli(estireno- <i>b</i> -butadieno- <i>b</i> -estireno) (SBS):	24
2.1.1.2. Polietileno de alta densidad (HDPE):	25
2.1.1.3. Almidón	26
2.1.2. Materiales de relleno	26
2.1.2.1. Talco.	27
2.1.2.2. Bentonita	28
2.1.2.3. Montmorillonita	29
2.1.2.4. Poliestireno	30
2.1.3. Solventes	30
2.1.4. Plastificante	30
2.2. Caracterización de las matrices poliméricas	31
2.3. Caracterización de los rellenos	34
2.3.1. Talco.....	34
2.3.2. Bentonita	35
2.3.3. Montmorillonita.....	36
2.3.4. Poliestireno	37
2.4. Referencias	37

3. Películas a base de mezclas de un copolímero tribloque y un homopolímero orientadas por roll-casting.....	43
3.1. Objetivo	45
3.2. Introducción.....	45
3.3. Roll-casting	53
3.4. Preparación de las películas y alineamiento	55
3.5. Caracterización de las películas.....	58
3.5.1. Morfológica	59
3.5.2. Reológica	61
3.5.3. Térmica.....	62
3.5.4. Propiedades mecánicas	63
3.6. Resultados y discusión.....	64
3.6.1. Películas alineadas	64
3.6.1.1. Caracterización morfológica	64
3.6.1.2. Ensayos reológicos	66
3.6.1.3. Térmicas	69
3.6.1.4. Propiedades mecánicas.....	70
3.6.2. Películas alineadas a base de mezclas de SBS-PS.....	71
3.6.2.1. Caracterización morfológica	71
3.6.2.2. Propiedades térmicas	81
3.6.2.3. Propiedades mecánicas	83
3.7. Conclusiones	85
3.8. Referencias	87
4. Películas compuestas orientadas por roll-casting.....	93
4.1. Objetivo	95
4.2. Introducción.....	95
4.3. Preparación de películas compuestas y alineamiento	102
4.4. Caracterización de las películas obtenidas.....	104
4.4.1. Caracterización morfológica	104
4.4.2. Caracterización térmica	106
4.4.3. Propiedades mecánicas	106
4.4.4. Ensayos de permeabilidad.....	107
4.5. Resultados y discusión.....	110
4.5.1. Películas orientadas con 1 %p/p carga	110
4.5.1.1. Caracterización Morfológica	110
4.5.1.2. Propiedades térmicas:.....	114
4.5.1.3. Propiedades mecánicas	117

4.5.1.4. Ensayos de permeabilidad	118
4.5.2. Películas ordenadas con distintos porcentajes de talco	119
4.5.2.1. Caracterización morfológica.....	119
4.5.2.2. Propiedades mecánicas	122
4.5.2.3. Ensayos de permeabilidad	124
4.6. Conclusiones	128
4.7. Referencias	129
5. Películas compuestas obtenidas por mezclado en fundido con capacidad de barrera UV.....	137
5.1. Objetivo.....	139
5.2. Introducción	139
5.3. Preparación de películas y diseño experimental	145
5.3.1. Materiales.....	145
5.3.2. Preparación de las películas	146
5.3.3. Diseño Experimental	146
5.3.4. Exposición de los packs a la radiación UV	147
5.4. Caracterización de las películas y las aguas saborizadas.....	148
5.4.1. Películas protectoras	148
5.4.1.1. Caracterización estructural	148
5.4.1.2. Caracterización óptica	149
5.4.2. Aguas saborizadas y jugos naturales	150
5.4.2.1. Caracterización óptica	150
5.5. Resultados y discusión	151
5.5.1. Películas protectoras	151
5.5.1.1. Caracterización estructural	151
5.5.1.2. Propiedades ópticas de las películas	157
5.5.2. Aguas saborizadas y jugos naturales	161
5.5.2.1. Efecto de la exposición UV en aguas saborizadas y jugos naturales sin proteger	161
5.5.2.2. Efecto de la exposición UV en aguas saborizadas enfundadas	167
5.6. Conclusiones	174
5.7. Referencias	175
6. Conclusiones y trabajo futuro	183
6.1. Conclusiones	185
6.2. Trabajo futuro.....	187

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Especificaciones comerciales y técnicas de los polímeros usados.	24
Tabla 2.2. Proveedores y nomenclaturas de los materiales de relleno utilizados.	27
Tabla 2.3. Temperaturas de transición vítrea, de fusión y Temperatura media de degradación obtenidas por DSC y TGA.	34
Tabla 3.1. Especificaciones de las películas obtenidas.	56
Tabla 3.2. Temperatura de transición vítrea del bloque de PS y de degradación del copolímero (SBS).	70
Tabla 3.3. Parámetros obtenidos de las curvas SAXS de las películas sin orientar a base de mezclas de SBS-PS.	74
Tabla 3.4. Parámetros obtenidos de las curvas SAXS de las películas orientadas a base de mezclas de SBS-PS.	77
Tabla 3.5. Temperaturas de transición vítrea y de degradación de las películas a base de mezclas SBS-PS.	81
Tabla 3.6. Módulos de Young de las películas a base de mezclas de SBS-PS.	84
Tabla 4.1. Características y nomenclatura de las películas BCP-NPs.	103
Tabla 4.2. Parámetros obtenidos de las curvas SAXS de las películas compuestas orientadas.	111
Tabla 4.3. Temperaturas de transición vítrea y degradación de películas con 1 % de carga.	116
Tabla 4.4. Módulos de Young de las películas compuestas.	117
Tabla 4.5. Valores de permeabilidad al vapor de agua de las películas compuestas.	119
Tabla 4.6. Parámetros obtenidos de las curvas SAXS de las películas orientadas con distintas concentraciones de talco.	120
Tabla 4.7. Valores de permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno de las películas con distintas concentraciones de talco.	124

Tabla 4.8. Valores de permeabilidad a diferentes gases de las películas con 5 % de talco.....	126
Tabla 4.9. Selectividades teóricas a distintos pares de gases de las películas obtenidas.....	127
Tabla 5.1. Luminosidad y parámetros de cromaticidad de las películas compuestas desarrolladas.....	161
Tabla 5.2. Parámetros de cromaticidad, luminosidad, ángulo Hue y Chroma, del agua saborizada de naranja, enfundada y sin enfundar con diferentes películas protectoras.	171
Tabla 5.3. Parámetros de cromaticidad, luminosidad, ángulo Hue y Chroma, del agua saborizada de pomelo, enfundada y sin enfundar con diferentes películas protectoras..	172
Tabla 5.4. Transparencia y capacidad de barrera UV de las películas basadas en HDPE, SBS y TPS, y sus compuestos con 5 %p/p de bentonita natural y de la película comercial	173

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Composición de los materiales de envases flexibles de Estados Unidos	4
Figura 1.2. Distribución del uso de plásticos en Argentina.	4
Figura 1.3. Consumo de plásticos por habitante en Argentina.	5
Figura 1.4. Estructura molecular de polímeros según la disposición de sus monómeros. ..	7
Figura 1.5. Tipo de polímeros según la naturaleza de las fuerzas moleculares.	7
Figura 1.6. Principales tipos de copolímeros, según la disposición de sus monómeros.	9
Figura 1.7. Auto-organización en la nanoescala de copolímeros dibloque de diferente composición y estructuras de las diferentes fases.	10
Figura 2.1. Termograma de las matrices poliméricas. Pérdida de masa en función de la temperatura.	32
Figura 2.2. Termogramas (exo-up) de SBS: temperaturas de transición vítrea del poli-butadieno y poli-estireno en el copolímero de SBS.....	32
Figura 2.3. Termograma (exo-up) de HDPE: temperatura de fusión.....	33
Figura 2.4. Termogramas (exo-up) de TPS: temperaturas de transición vítrea y fusión....	33
Figura 2.5. Micrografías SEM de partículas de talco.	34
Figura 2.6. Micrografías SEM de partículas minerales de bentonita natural.	36
Figura 2.7. Distribución de tamaño de partículas de bentonita natural por difracción láser.....	36
Figura 2.8. Distribución de pesos moleculares de PS.	37
Figura 3.1. Clasificación general de copolímeros.	46
Figura 3.2. Niveles de orden en muestras macroscópicamente isotrópicas de copolímeros bloque de SBS con estructuras cilíndricas de microdominio.	49

Figura 3.3. Diagramas de fase de copolímero dibloque AB superpuesto en el diagrama de fases de copolímero tribloque ABA simétrico.	50
Figura 3.4. Esquema de fases de copolímero dibloque termodinámicamente estable.	51
Figura 3.5. Equipo de <i>roll-casting</i> utilizado.	54
Figura 3.6. Esquema del equipo de <i>roll-casting</i>	55
Figura 3.7. Representación esquemática de cilindros de PS empaquetados hexagonalmente en una matriz de PB, en el film obtenido por <i>roll-casting</i>	58
Figura 3.8. Representación esquemática de cilindros de PS empaquetados hexagonalmente y parámetros característicos.	61
Figura 3.9. Esquema representativo y fotografía de las muestras utilizadas en ensayos reológicos.	62
Figura 3.10. Micrografías TEM de las muestras SBS ^a -SC0 y SBS ^a -RC0.	66
Figura 3.11. Patrones SAXS 1D de la cámara Kratky. Distribución del logaritmo de la intensidad en función del vector de dispersión normalizado.	66
Figura 3.12. Módulos elástico y viscoso medidos a temperatura ambiente correspondientes a la muestra SBS ^a -SC0.	67
Figura 3.13. Módulos elástico y viscoso medidos a temperatura ambiente correspondientes a la muestra SBS ^a -RC0.	68
Figura 3.14. Módulos elástico y viscoso medidos a temperatura ambiente correspondientes a la muestra SBS-SC0.	69
Figura 3.15. Módulos elástico y viscoso medidos a temperatura ambiente correspondientes a la muestra SBS-RC0.	69
Figura 3.16. Curvas tensión-deformación de las películas SBS-SC0 y SBS-RC0.	71
Figura 3.17. Perfiles SAXS 1D correspondientes a las películas sin orientar a base de mezclas de SBS-PS.	72-73
Figura 3.18. Curvas de comparación de parámetros SAXS de las películas sin orientar a base de mezclas de SBS-PS en función del porcentaje de poliestireno agregado.	75

Figura 3.19. Curvas de comparación de parámetros SAXS de las películas sin orientar a base de mezclas de SBS-PS.....	76
Figura 3.20. Distribución del logaritmo de la intensidad en función del vector de dispersión normalizado de las películas orientadas a base de SBS-PS.	77
Figura 3.21. Distancia entre dominios de las muestras orientadas y sin orientar.	78
Figura 3.22. Patrones SAXS de las películas orientadas a base de las mezclas de SBS-PS.	80
Figura 3.23. Esquema de los picos de dispersión para el empaquetamiento hexagonal del espacio recíproco de una distribución con simetría $p6mm$	80
Figura 3.24. Masa en función de la temperatura de muestras orientadas a base de SBS-PS.....	82
Figura 3.25. Flujo de calor en función de la temperatura correspondiente al segundo calentamiento a base de SBS-PS.....	83
Figura 3.26. Curvas tensión-deformación de películas a base de SBS-PS en la dirección paralela a los cilindros de PS.....	85
Figura 4.1. Probeta para ensayo de tracción.	107
Figura 4.2. Equipo de permeación a diferentes gases, celda de permeación y registro.	108
Figura 4.3. Distribución del logaritmo de la intensidad en función del vector de dispersión normalizado de las películas orientadas con un 1% de carga.....	111
Figura 4.4. Patrones SAXS 2D de las películas orientadas compuestas.....	112
Figura 4.5. Micrografías SEM de las muestras SBS-RC0, SBS-RCM1, SBS-RCB1 y SBS-RCT1.....	113
Figura 4.6. Curvas de masa en función de la temperatura de las películas compuestas orientadas.....	115
Figura 4.7. Curvas de masa en función de la temperatura de las películas sin orientar.....	115

Figura 4.8. Flujo de calor en función de la temperatura correspondiente al segundo calentamiento de las películas con un 1% de carga..	116
Figura 4.9. Distribución del logaritmo de la intensidad en función del vector de dispersión normalizado de las películas orientadas con distintas concentraciones de talco..	120
Figura 4.10. Micrografías SEM de la película compuesta conteniendo un 5 %p/p de talco con diferente tratamiento	121
Figura 4.11. Curvas tensión-deformación de las películas orientada con distinto porcentaje de talco en la dirección paralela al eje de los cilindros de PS.....	122
Figura 4.12. Módulos elásticos paralelo y perpendicular a la dirección de los cilindros de PS y relación de ambos.....	123
Figura 5.1. Representación esquemática de la cámara UV.	148
Figura 5.2. Micrografías SEM de las películas de TPS, TPS-B, HDPE, HDPE-B, SBS y SBS-B.	154
Figura 5.3. Difractogramas de la bentonita natural y los compuestos	154
Figura 5.4. Capacidad de barrera a la radiación UV y opacidad de las películas compuestas.	157
Figura 5.5. Fotografía de aguas saborizadas de naranja y pomelo antes y después de a exposición a la radiación UV y Sistema ortogonal de los parámetros de cromaticidad, incluyendo los valores de luminosidad, ángulo Hue y Chroma..	162
Figura 5.6. Espectros de absorción de las aguas saborizadas naranja y pomelo.....	164
Figura 5.7. Espectros de absorción y parámetros de cromaticidad, luminosidad, ángulo Hue y Chroma de jugo de naranja natural y jugo de pomelo natural.....	166
Figura 5.8. Espectros de absorción de agua saborizada de naranja y agua saborizada de pomelo, sin enfundar y enfundadas con películas protectoras a base de HDPE.....	168
Figura 5.9. Espectros de absorción de agua saborizada de naranja y agua saborizada de pomelo, sin enfundar y enfundadas con películas protectoras a base de SBS..	169

Figura 5.10. Espectros de absorción de agua saborizada de naranja y agua saborizada de pomelo, sin enfundar y enfundadas con películas protectoras a base de TPS..... 170

1

Introducción

Contenido

1.1. Generalidades	3
1.1.1. Importancia	3
1.1.2. Clasificaciones generales.....	5
1.1.3. Copolímeros	8
1.1.4. Materiales compuestos.....	11
1.1.4.1. Mezclas de polímeros (blends)	12
1.1.4.2. Polímeros-partículas	13
1.2. Objetivos	15
1.3. Organización de la Tesis	16
1.4. Referencias.....	17

1.1. GENERALIDADES

1.1.1. Importancia

Los polímeros son moléculas químicas complejas que se componen de varias unidades repetitivas llamadas monómeros. Estas unidades repetitivas están unidas entre sí por enlaces químicos y pueden obtenerse mediante reacciones de condensación o reacciones de adición. La síntesis de polímeros a partir de unidades monoméricas se denomina reacción de polimerización (Billmeyer, 1984).

La industria de los polímeros ha sido uno de los sectores de la química industrial con mayor crecimiento desde la segunda mitad del siglo XX. Las resinas sintéticas han sustituido parcial e incluso totalmente a materiales tradicionales como la madera, algodón, lana, acero u hormigón. También son ampliamente utilizados como adhesivos, en recubrimientos, como espumas y materiales de embalaje. Se utilizan como fibras, materiales compuestos, dispositivos electrónicos, dispositivos biomédicos, dispositivos ópticos y precursores para muchas otras aplicaciones de alta tecnología (Brazel & Rosen, 2012).

La industria de envases y embalajes fue una de las pioneras en el empleo a gran escala de polímeros sintéticos. Hoy en día este uso es sin duda uno de los más importantes a nivel mundial. Tanto es así que, en Estados Unidos alrededor del 83 % del material empleado en el negocio de los embalajes flexibles está constituido por polímeros sintéticos (Figura 1.1) (Flexible Packaging Association, 2013), mientras que en la Argentina el 45,5 % del plástico producido se utiliza con este fin (Figura 1.2) con un consumo anual de plásticos por habitantes que se cuadruplico en los últimos 25 años (Figura 1.3) (Cámara Argentina de la Industria Plástica, 2016). En la actualidad, algunos de los desarrollos más innovadores para estos materiales se centran en la producción de materiales compuestos, biomateriales o

en la manipulación de estructuras a escala nanométrica (Cavallini et al., 2006; Cheung, Lau, Lu, & Hui, 2007; Nelson, Fothergill, Dissado, & Peasgood, 2002; Pitsa & Danikas, 2011).

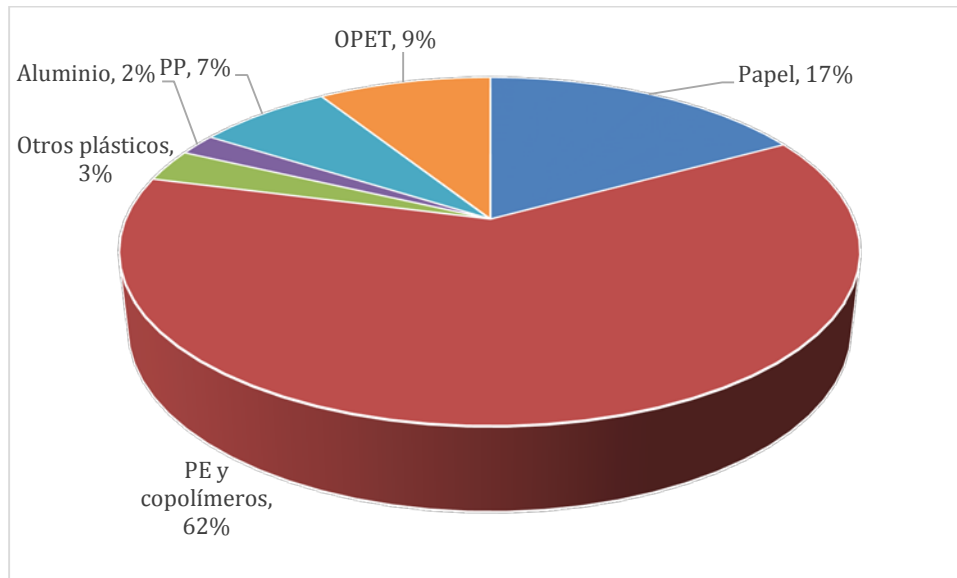


Figura 1.1. Composición de los materiales de envases flexibles de Estados Unidos 2012 (Flexible Packaging Association, 2013)

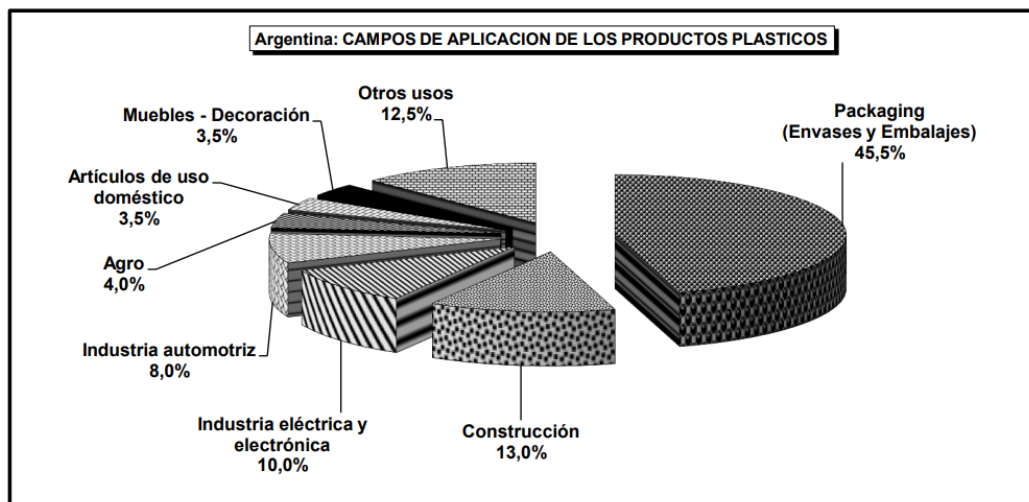


Figura 1.2. Distribución del uso de plásticos en Argentina. (Cámara Argentina de la Industria Plástica, 2016)

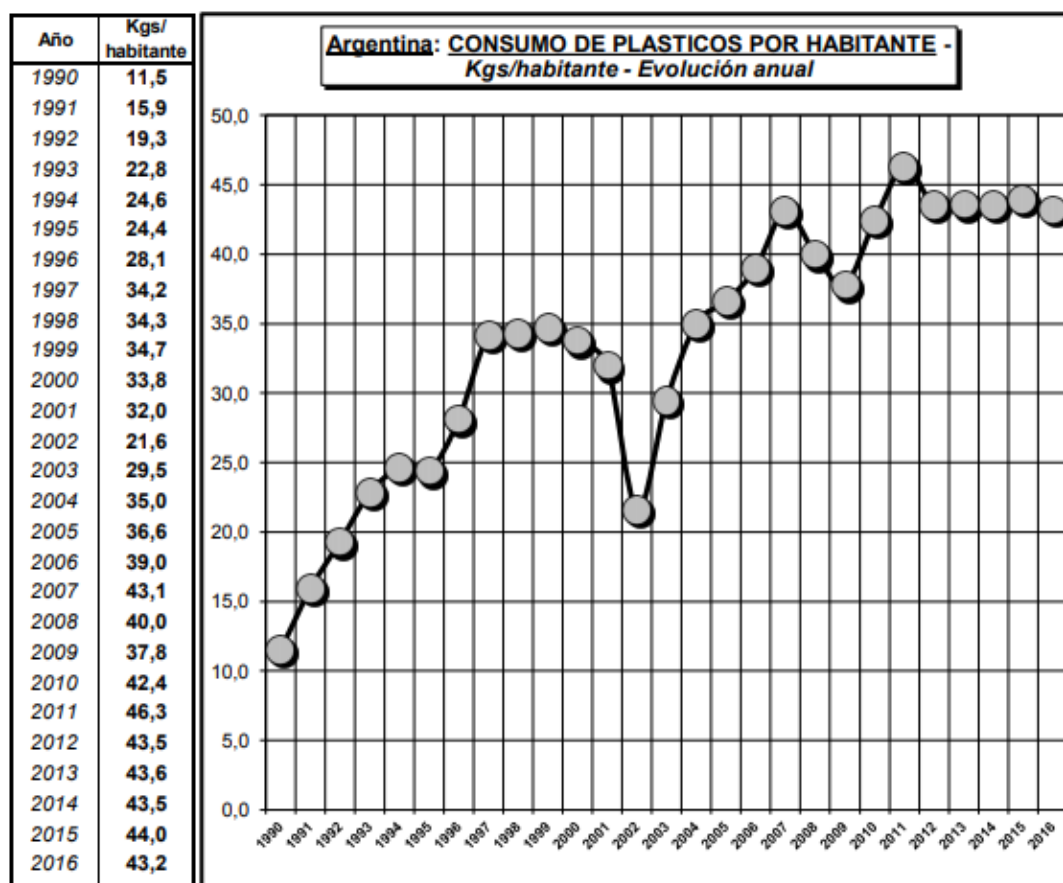


Figura 1.3. Consumo de plásticos por habitante en Argentina (Cámara Argentina de la Industria Plástica, 2016).

1.1.2. Clasificaciones generales

Según su origen, los polímeros se pueden clasificar como polímeros naturales (como por ejemplo almidón, celulosa y caucho) y sintéticos (como por ejemplo poliéster, nylon y baquelita) (Billmeyer, 1984). Por otra parte, según la disposición estructural de las unidades monoméricas, los polímeros se pueden clasificar como polímeros lineales, cíclicos, ramificados y reticulados (Figura 1.4).

Según el tipo de fuerzas intermoleculares presentes, los polímeros se pueden clasificar en cuatro tipos: elastómeros, fibras, termoplásticos y termoestables (Figura 1.5), y esta clasificación es importante debido a que las propiedades mecánicas dependen en gran medida del tipo de fuerza molecular presente. En los elastómeros las fuerzas

intermoleculares de atracción entre las cadenas son las más débiles por lo que son polímeros amorfos que tienen la capacidad de estirarse diez veces más que su longitud normal y volver a la posición original cuando se retira la fuerza. El elastómero consiste en cadenas enrolladas al azar que tienen unos pocos enlaces cruzados que se enderezan cuando se aplica una fuerza y por lo tanto el polímero se estira. Dado que las fuerzas de atracción de van der Waals entre las cadenas de polímero son muy escasas y débiles, no pueden permanecer en esta forma estirada y, por lo tanto, cuando se retira la fuerza, el polímero recupera su posición original. Por el contrario, los polímeros en los cuales las fuerzas intermoleculares de atracción son las más fuertes se denominan fibras. Estas fuertes fuerzas de atracción intermoleculares se deben a enlaces de tipo puente hidrógeno o dipolo-dipolo. Como resultado de las fuertes fuerzas de atracción intermoleculares, las fibras tienen una alta resistencia a la tracción y una menor elasticidad. Son polímeros largos tipo hilos y pueden ser tejidos en telas (Ejemplo: Nylon 66). Los polímeros termoestables se fabrican normalmente a partir de polímeros semifluidos de masa molecular relativamente baja que cuando se calientan comienzan a entrecruzarse y se vuelven duros e infusibles y forman un sólido insoluble. Esta reacción es de naturaleza irreversible. El ejemplo más común de un polímero termoestable es el de la baquelita, que se utiliza en la fabricación de aislantes eléctricos. Los polímeros en los que las fuerzas de atracción intermoleculares están entre las de los elastómeros y las fibras se denominan termoplásticos. Estos polímeros son duros a temperaturas inferiores a una cierta temperatura de transición, se ablandan fácilmente al calentarlos, se moldean y luego se endurecen al enfriarlos. El proceso de calentamiento, reblandecimiento y enfriamiento se puede repetir tantas veces como se desee sin ningún cambio en la composición química y las propiedades mecánicas del plástico. Como resultado, estos plásticos pueden moldearse

en las formas deseadas y, por lo tanto, usarse en la fabricación de juguetes, cubos, cajas de teléfonos y televisores, etc. En los polímeros termoplásticos, no hay uniones químicas entre las cadenas y, por lo tanto, las cadenas individuales pueden deslizarse unas sobre otras al calentarse. Algunos ejemplos de polímeros termoplásticos más importantes son el polietileno, polipropileno, poliestireno, policloruro de vinilo, teflón, polivinil acetato , etc. (Biron, 2013).

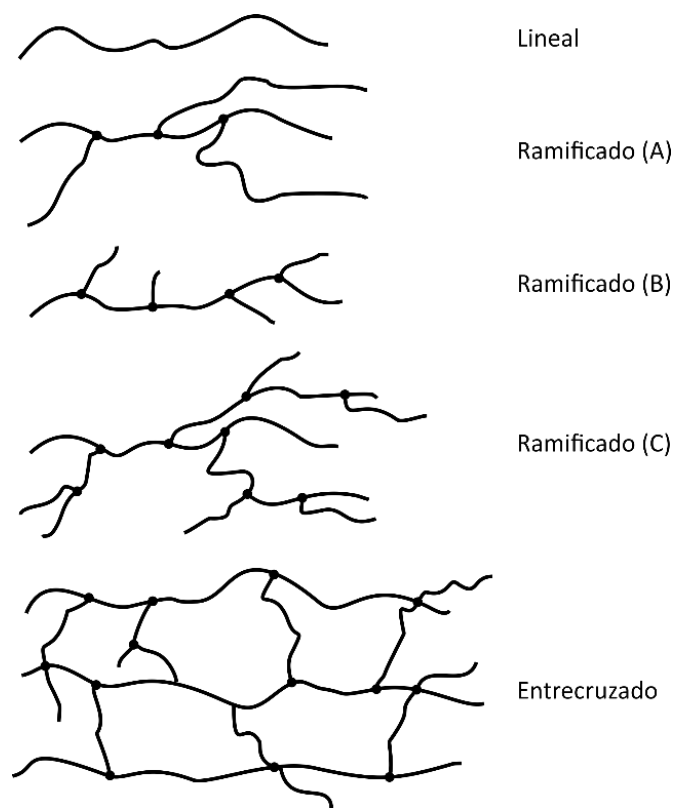


Figura 1.4. Estructura molecular de polímeros según la disposición de sus monómeros.

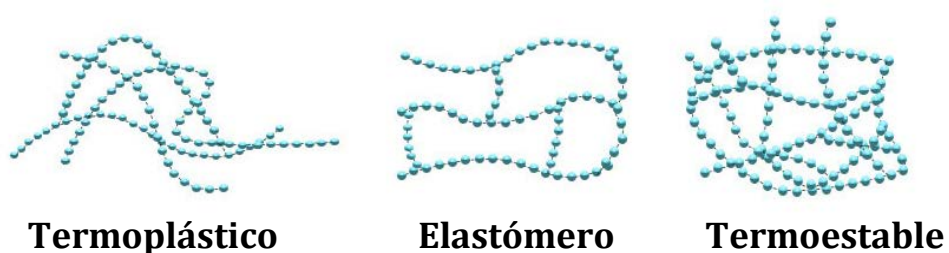


Figura 1.5. Tipo de polímeros según la naturaleza de las fuerzas moleculares.

Los polímeros termoplásticos tienen gran importancia ya que entre una de las mayores aplicaciones, tanto a nivel nacional como internacional, es en envases o envoltorios (*packaging*). Son altamente reciclables, tienen una alta resistencia al impacto, capacidad de remodelación y remoldeo, son resistentes a los productos químicos más comunes, y pueden tener una superficie dura o gomosa.

Según el grado de las interacciones intermoleculares entre las cadenas, los polímeros se pueden clasificar como amorfos o semicristalinos. Ambos tipos pueden existir en polímeros termoplásticos. La estructura amorfa no presenta orden de corto o largo alcance y en general puede adquirir propiedades elásticas en varias escalas temporales debido al efecto de entrelazamiento y tales estructuras son responsables de las propiedades elásticas de los polímeros. Los polímeros termoplásticos amorfos en general son transparentes o translúcidos, con baja tendencia a la fluencia, buena estabilidad dimensional, baja tendencia a la deformación, alta fragilidad, baja resistencia química y muy sensibles al agrietamiento por tensión. Por el contrario, las estructuras cristalinas de cadenas poliméricas contienen una estructura ordenada y compactada. Esta estructura está asociada con las propiedades mecánicas y la resistencia a la temperatura de los polímeros. Los polímeros termoplásticos semicristalinos no exhiben, en general, una región gomosa clara.

1.1.3. Copolímeros

Cuando en una reacción de polimerización se usan dos o más monómeros diferentes, el polímero resultante se denomina copolímero. Dependiendo de la forma en que las unidades de cada monómero se acomoden a lo largo de la cadena, los copolímeros se pueden clasificar en copolímeros bloque, al azar, alternantes, gradiente, de injerto y

estrella como se observa en la Figura 1.6. Debido a la estructura química mucho más compleja y a las diferentes alternativas presentes en los copolímeros, las propiedades finales también pueden variar en consecuencia (Odian, 2004).

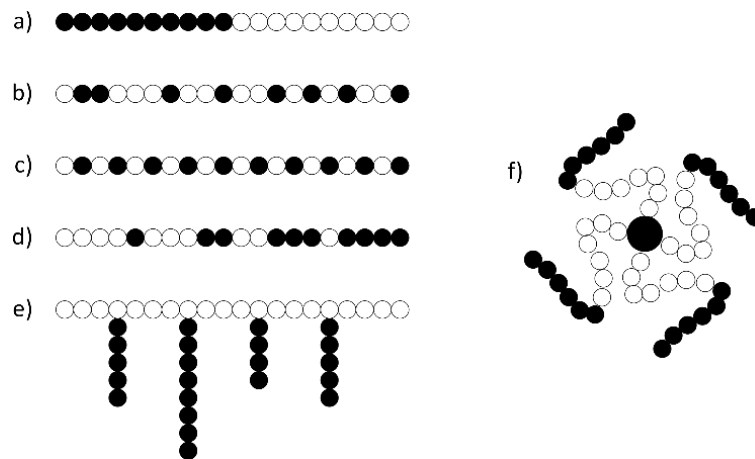


Figura 1.6. Principales tipos de copolímeros, según la disposición de sus monómeros. **a)** bloque, **b)** al azar, **c)** alternante, **d)** gradiente, **e)** de injerto, **f)** bloque en estrella.

Dentro de esta clasificación los copolímeros bloque son, debido a sus propiedades, uno de los más importantes. En estos sistemas la capacidad de auto-ensamblarse en estructuras periódicas con distancias características del orden de los nanómetros, surge como consecuencia de la incompatibilidad termodinámica de los bloques, y del tamaño de la macromolécula y sus bloques individuales. La separación en fases de copolímeros bloque ha sido estudiada por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y por dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS) (Chakrabarti, Toral, & Gunton, 1989; Darling, 2007; Hamley, 2009; Leibler, 1980; Segalman, 2005).

La morfología formada durante la separación de fases varía dependiendo de la fracción en volumen de cada componente. En copolímeros dibloque se observó que a bajas fracciones del componente minoritario, este tiende a formar microdominios en una matriz compuesta

por el componente mayoritario, que van desde esferas a cilindros. Existe luego una microestructura continua llamada gyroide y cuando la fracción de ambos componentes es similar, se forman estructuras lamelares (Figura 1.7).

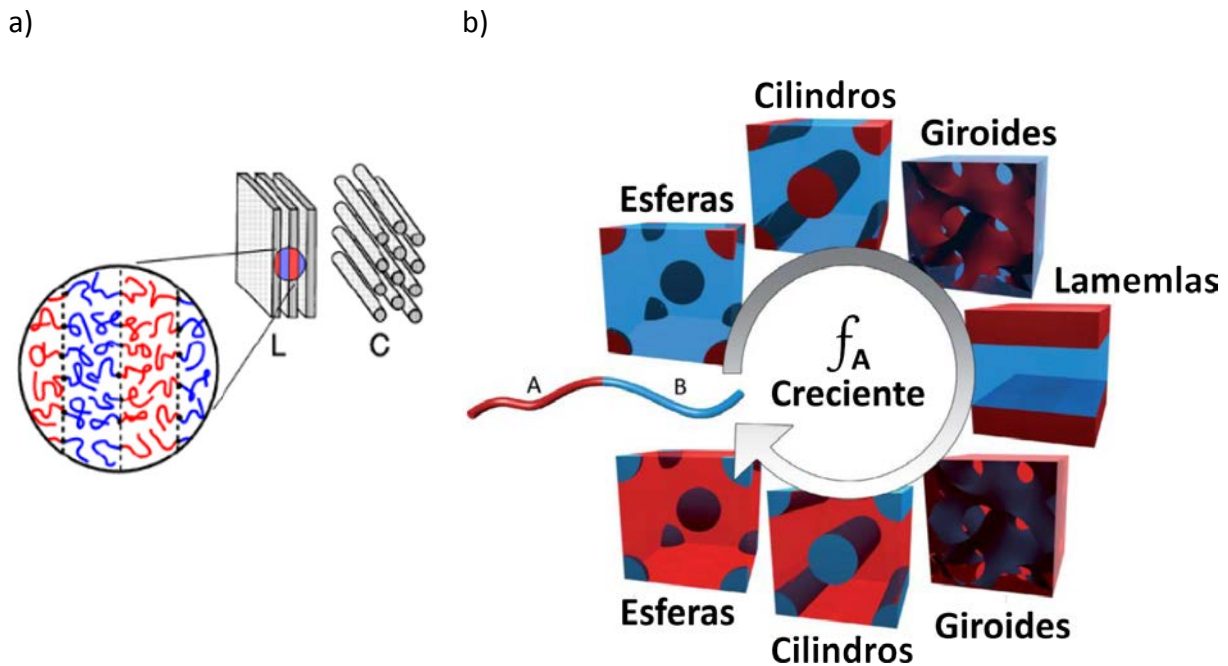


Figura 1.7. a) Auto-organización en la nanoescala de copolímeros dibloque de diferente composición; dependiendo de la temperatura y de la asimetría de la molécula, se pueden formar, entre otras, estructuras ordenadas con simetría lamelar, cilíndrica, gyroide o esférica. Tanto las lamelas como los cilindros ofrecen la posibilidad de generar materiales altamente anisotrópicos.
b) Estructuras de las diferentes fases descritas en a) (Botiz & Darling, 2010).

En general, las estructuras formadas se encuentran orientadas al azar en toda la muestra y por lo tanto presentan las mismas propiedades en todas las direcciones (isotropía).

Durante las últimas décadas ha crecido el interés por el desarrollo de materiales poliméricos con fuerte anisotropía (es decir, diferentes propiedades dependiendo de la dirección) ya sea, en sus propiedades eléctricas, magnéticas, mecánicas, ópticas, de transporte o térmicas para su uso en diferentes aplicaciones. Algunos usos de este tipo de materiales se pueden encontrar en sensores y actuadores (Harris et al., 2005; Kim et al.,

2011), electrónica y fotónica, (Li, Zhu, & Yang, 2012), prótesis óseas (Loiko, Spoelstra, van Herk, Meuldijk, & Heuts, 2016) y membranas (Phillip, O'Neill, Rodwogin, Hillmyer, & Cussler, 2010). Uno de los métodos para lograr anisotropía en copolímeros consiste en alinear los nanodominios dentro de la matriz, y existen distintas técnicas para lograr este alineamiento, en general estas pueden ser: a) deposición o *casting* empleando solventes b) aplicación de campos externos en solución o en fundido. Las primeras utilizan propiedades superficiales y velocidades de evaporación lenta para obtener un orden en los films, y las segundas utilizan un campo de flujo o eléctrico para obtener la orientación deseada de los microdominios (Albalak & Thomas, 1994; Ho et al., 2005; Ye et al., 2013).

1.1.4. Materiales compuestos

Un material compuesto es un material hecho de dos o más componentes con propiedades químicas y físicas diferentes, que combinadas producen un nuevo material con características diferentes de los componentes individuales (Tsai & Hahn, 1980). Generalmente se puede clasificar a los materiales compuestos en función de la naturaleza de la matriz que los compone, por lo tanto, se distinguen tres categorías dependiendo de que la matriz sea metálica, cerámica o polimérica (ya sean polímeros termoplásticos, termoestables o elastómeros) (Surappa, 2003). La categoría de las matrices poliméricas comprende a los materiales compuestos de mayor importancia tecnológica, utilizados en numerosas aplicaciones industriales como transporte, médicas, domésticas, etc., hasta convertirse en productos de consumo masivo desde hace casi ochenta años (Kaw, 2005). Básicamente, los materiales compuestos poliméricos pueden clasificarse en las siguientes categorías (Yu, Dean, & Li, 2006):

- Mezclas de polímeros (*blends*)
- Mezclas polímero-gas (espumas, polímeros extendidos)
- Mezclas polímero-refuerzo
- Polímero-fibras
- Polímero-partículas
- Polímero-relleno híbrido

La literatura reporta diferentes métodos de preparación de materiales compuestos tales como polimerización in situ, intercalación inducida por solución, y procesamiento en fundido, entre otros (Haider, Kausar, & Muhammad, 2016). Entre las mejoras observadas en las propiedades finales se destacan una mayor resistencia y módulo elástico, la disminución de la inflamabilidad, y mayores estabilidades térmicas y propiedades de barrera. Estas mejoras en las propiedades térmicas, mecánicas, y de inflamabilidad han dado lugar a aplicaciones en la industria automotriz, entre otras.

1.1.4.1. Mezclas de polímeros (*blends*)

Uno de los materiales compuestos de mayor importancia son las mezclas de polímeros. Hoy en día las aleaciones de polímeros, mezclas y compuestos representan cerca del 80 % de todos los plásticos (36 % las mezclas) (Utracki, 2002). Además, el segmento de mezclas de polímeros de la industria de los plásticos aumenta aproximadamente tres veces más rápido que toda la industria de los plásticos. Las mezclas han sido reconocidas como el método más versátil y económico para producir materiales capaces de satisfacer demandas complejas. En particular, la evolución de la morfología durante los pasos de mezclado y procesamiento es de suma importancia. La reología y la coalescencia son las claves para

describir la evolución de la estructura de las mezclas de polímeros. Hoy en día, se utilizan muy pocas resinas no modificadas; observándose que algunos polímeros requieren menos modificación que otros. Por ejemplo, los polímeros semicristalinos que ya tienen una estructura de dos fases pueden necesitar una menor modificación. Por el contrario, las resinas amorfas, como PVC, PS, PPE o policarbonato de bis-fenol-A (PC), son quebradizas y requieren una mezcla más frecuente. Las ventajas de la mezcla se dividen en dos categorías, a) las que mejoran el desempeño de la resina o producto y b) las que mejoran la procesabilidad. Con un consumo mundial de 330 kton/año, los copolímeros en bloque constituyen la mayor parte del mercado comercial de los elastómeros termoplásticos (TPE). Grandes cantidad de copolímeros tribloque de poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS) se utilizan en mezclas con distintos polímeros (Barlow & Paul, 1981).

1.1.4.2. Polímeros-partículas

La incorporación de un contenido relativamente bajo de carga (< 5 %) de diferentes rellenos minerales a polímeros y copolímeros bloque modifica sus propiedades ópticas, eléctricas, térmicas y mecánicas (Lietz et al., 2007). Los materiales compuestos obtenidos a partir de las matrices poliméricas y diferentes cargas tienen un amplio campo de aplicación, siendo una gran promesa para aplicaciones industriales (AL-Oqla & Sapuan, 2014; Bastani, Esmaili, & Asadollahi, 2013; Chen & Lai, 2008). Cuando las partículas de refuerzo se encuentran uniformemente distribuidas, los compuestos tienen propiedades isotrópicas, los compuestos con fibras pueden ser tanto isotrópicos como anisotrópicos y los compuestos laminares siempre tienen un comportamiento anisotrópico. Cabe destacar que en la actualidad el 85 % de los compuestos particulados del mercado utilizan matrices termoplásticas y solamente el 15 % matrices termorrígidas (Petrucci & Torre, 2017; Xanthos

& Todd, 1996). Además, dentro de las matrices termoplásticas las más usadas corresponden a los polímeros denominados “*commodities*” debido a sus múltiples aplicaciones en el mercado (polietileno, polipropileno, etc).

Por otra parte, las propiedades de los materiales compuestos cambian significativamente a medida que las dimensiones de las partículas empleadas como relleno se reducen a dimensiones nanométricas. Un bajo nivel de carga conduce a que la densidad total del compuesto sea similar a la del polímero puro, facilitando su potencial de procesamiento para la obtención de películas o fibras (Haider et al., 2016). Los materiales compuestos a base de una matriz polimérica y carga en la escala de los nanómetros, se denominan nanocompuestos poliméricos (NCP). Debido a su relativo bajo costo, baja densidad y fácil procesamiento el uso de NCP ha permitido reemplazar una diversidad de materiales como cerámicos, metálicos y vidrios (Abedi & Abdouss, 2014; Sun & Garcés, 2002). Algunos de los principales factores que controlan las propiedades de los NCP son el tipo de carga utilizada, composición química de su superficie, tamaño, forma, estructura, hidrofobicidad y propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas u ópticas (Bharadwaj, 2001; Chun et al., 2007; Sun & Garcés, 2002). En general las nanopartículas más utilizadas como cargas y refuerzo son silicatos, nanotubos de carbono, nanoalambres metálicos, nanopartículas metálicas e inorgánicas y grafeno (Guerrero et al., 2011).

Desde la síntesis por parte del grupo Mitsubishi de NCP en base a nylon y arcillas altamente dispersadas, el uso de este tipo de rellenos en diferentes polímeros para modificar diferentes propiedades como su estabilidad térmica, la resistencia a la permeación de gases y sus propiedades mecánicas ha sido sostenido en el tiempo (Kunkel, Peoples, Yung, & Scott, 2011; Scott et al., 2008).

Uno de los factores más importante en el desarrollo de NCP es el grado de dispersión de los nanocompuestos en la matriz polimérica. En general, el carácter no-polar de un gran número de polímeros comerciales, tales como las poliolefinas, dificultan la dispersión de diferentes rellenos, incrementando su agregación y afectando las propiedades mecánicas. Entre las diversas estrategias que se han empleado para incrementar la compatibilidad se destacan la polimerización in situ, la modificación química del polímero y/o de la carga, y el uso de compatibilizantes para incrementar la afinidad entre el polímero y la carga (Choudalakis & Gotsis, 2009; Maneshi, Soares, & Simon, 2011; Rodenas et al., 2015).

1.2. OBJETIVOS

Desarrollar películas compuestas a base de diferentes matrices poliméricas termoplásticas y dos tecnologías de procesamiento. Para modificar las propiedades se incorporarán distintas concentraciones de un homopolímero, partículas minerales y la aplicación posterior de campos externos. Las películas obtenidas se caracterizarán mediante técnicas complementarias de análisis para estudiar la morfología y determinar las propiedades finales de los compuestos. Las películas desarrolladas orientadas se evaluarán como membranas selectivas para remoción de dióxido de carbono post combustión y para remoción de nitrógeno de corrientes de gas natural. También se evaluará la capacidad de barrera al UV de las películas compuestas obtenidas por mezclado en fundido y termo-compresión utilizándolas como envase secundario de aguas saborizadas.

Para alcanzar el objetivo general de la tesis, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar la morfología de copolímeros en bloque (SBS), la variación de la misma con el agregado de distintas concentraciones de poliestireno y la posterior aplicación de la técnica de *roll-casting* para generar orientación macroscópica en el material.
- Obtener películas compuestas por mezclado en solución de copolímeros tribloque con distintas partículas minerales y emplear la técnica de *roll-casting* para obtener materiales orientados macroscópicamente.
- Determinar las propiedades finales de las películas compuestas obtenidas y evaluar el efecto de la presencia de las partículas en las distintas matrices empleadas.
- Evaluar la permeabilidad de las películas compuestas para su aplicación como membranas de separación de gases.
- Obtener películas compuestas flexibles por mezclado en fundido de copolímeros tribloque con distintas cargas minerales.
- Emplear las películas compuestas flexibles como empaquetamiento secundario de aguas saborizadas y evaluar la capacidad de protección contra la radiación UV.

1.3. ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

La tesis se organiza en seis capítulos. En el primer capítulo se introducen conceptos generales, se exponen los fundamentos y objetivos. En el segundo capítulo se presentan los materiales con los que se trabajó a lo largo de la tesis junto con una descripción y una caracterización de los mismos. Los capítulos siguientes contienen los resultados obtenidos y en todos se realiza inicialmente una detallada introducción del tema en el que se basa el capítulo. En el capítulo 3 se preparan mezclas de SBS-PS agregando distintas concentraciones de PS y orientando las mezclas por la técnica de *roll-casting* evaluando la

morfología de las mezclas obtenidas. En el capítulo 4 se desarrollan películas orientadas cargadas con distintas partículas minerales y se evalúan sus propiedades para su posible uso como membranas de separación de gases. En el capítulo 5 se presentan los materiales compuestos obtenidos por mezclado en fundido y termo-compresión, una caracterización de los mismos y de sus propiedades como capacidad de barrera a la radiación UV para proteger aguas saborizadas. Finalmente, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones obtenidas en el desarrollo de la tesis, resumiendo las conclusiones de cada capítulo. Además, se plantean y proponen trabajos futuros en base a lo estudiado.

1.4. REFERENCIAS

- Abedi, S., & Abdouss, M. (2014). A review of clay-supported Ziegler–Natta catalysts for production of polyolefin/clay nanocomposites through in situ polymerization. *Applied Catalysis A: General*, *475*, 386–409. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.01.028>
- Albalak, R. J., & Thomas, E. L. (1994). Roll-Casting of block copolymers and of block copolymer-homopolymer blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *32*(2), 341–350. <https://doi.org/10.1002/polb.1994.090320216>
- AL-Oqila, F. M., & Sapuan, S. M. (2014). Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. *Journal of Cleaner Production*, *66*, 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.050>
- Barlow, J. W., & Paul, D. R. (1981). Polymer blends and alloys — a review of selected considerations. *Polymer Engineering and Science*, *21*(15), 985–996. <https://doi.org/10.1002/pen.760211502>
- Bastani, D., Esmaili, N., & Asadollahi, M. (2013). Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *19*(2), 375–393. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.09.019>
- Bharadwaj, R. K. (2001). Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*, *34*(26), 9189–9192. <https://doi.org/10.1021/ma010780b>
- Billmeyer, F. W. (1984). *Textbook of polymer science* (3rd ed). New York: Wiley.

- Biron, M. (2013). *Thermoplastics and thermoplastic composites* (1st ed). Oxford ; Waltham, MA: William Andrew.
- Botiz, I., & Darling, S. B. (2010). Optoelectronics using block copolymers. *Materials Today*, 13(5), 42–51. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(10\)70083-3](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70083-3)
- Brazel, C. S., & Rosen, S. L. (2012). *Fundamental principles of polymeric materials* (Third edition). Hoboken, New Jersey: Wiley.
- Cámara Argentina de la Industria Plástica. (2016). *Anuario Estadístico de la Industria Plástica*.
- Cavallini, M., Gomez-Segura, J., Albonetti, C., Ruiz-Molina, D., Veciana, J., & Biscarini, F. (2006). Ordered Patterning of Nanometric Rings of Single Molecule Magnets on Polymers by Lithographic Control of Demixing. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(24), 11607–11610. <https://doi.org/10.1021/jp061231g>
- Chakrabarti, A., Toral, R., & Gunton, J. D. (1989). Microphase separation in block copolymers. *Physical Review Letters*, 63(24), 2661–2664. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.63.2661>
- Chen, C.-H., & Lai, L.-S. (2008). Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tso leaf gum films in the presence of plasticizer. *Food Hydrocolloids*, 22(8), 1584–1595. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.11.006>
- Cheung, H.-Y., Lau, K.-T., Lu, T.-P., & Hui, D. (2007). A critical review on polymer-based bio-engineered materials for scaffold development. *Composites Part B: Engineering*, 38(3), 291–300. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2006.06.014>
- Choudalakis, G., & Gotsis, A. D. (2009). Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *European Polymer Journal*, 45(4), 967–984. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027>
- Chun, B. C., Cho, T. K., Chong, M. H., Chung, Y.-C., Chen, J., Martin, D., & Cieslinski, R. C. (2007). Mechanical properties of polyurethane/montmorillonite nanocomposite prepared by melt mixing. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(1), 712–721. <https://doi.org/10.1002/app.26721>
- Darling, S. B. (2007). Directing the self-assembly of block copolymers. *Progress in Polymer Science*, 32(10), 1152–1204. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.004>
- Flexible Packaging Association. (2013). *Flexible Packaging Industry Segment Profile Analysis*.
- Guerrero, V. H., Dávila, J., Galeas, S., Pontón, P., Rosas, N., Sotomayor, V., & Valdivieso, C. (2011). *Nuevos Materiales: Aplicaciones Estructurales e Industriales* (1st ed.). Quito, Ecuador.
- Haider, S., Kausar, A., & Muhammad, B. (2016). Overview of Various Sorts of Polymer Nanocomposite Reinforced with Layered Silicate. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(7), 723–743. <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1098701>

- Hamley, I. W. (2009). Ordering in thin films of block copolymers: Fundamentals to potential applications. *Progress in Polymer Science*, 34(11), 1161–1210. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.003>
- Harris, K. D., Cuypers, R., Scheibe, P., van Oosten, C. L., Bastiaansen, C. W. M., Lub, J., & Broer, D. J. (2005). Large amplitude light-induced motion in high elastic modulus polymer actuators. *Journal of Materials Chemistry*, 15(47), 5043. <https://doi.org/10.1039/b512655j>
- Ho, R.-M., Tseng, W.-H., Fan, H.-W., Chiang, Y.-W., Lin, C.-C., Ko, B.-T., & Huang, B.-H. (2005). Solvent-induced microdomain orientation in polystyrene-b-poly(l-lactide) diblock copolymer thin films for nanopatterning. *Polymer*, 46(22), 9362–9377. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.07.069>
- Kaw, A. (2005). *Mechanics of Composite Materials, Second Edition* (Vol. 29). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420058291>
- Kim, J., Chung, S. E., Choi, S.-E., Lee, H., Kim, J., & Kwon, S. (2011). Programming magnetic anisotropy in polymeric microactuators. *Nature Materials*, 10(10), 747–752. <https://doi.org/10.1038/nmat3090>
- Kunkel, B. M., Peoples, B. C., Yung, C. M., & Scott, S. L. (2011). Clay-Catalyzed Cracking Leads to Suppressed Flammability in Clay-Polyolefin Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 296(12), 1075–1080. <https://doi.org/10.1002/mame.201100124>
- Leibler, L. (1980). Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules*, 13(6), 1602–1617. <https://doi.org/10.1021/ma60078a047>
- Li, G., Zhu, R., & Yang, Y. (2012). Polymer solar cells. *Nature Photonics*, 6(3), 153–161. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.11>
- Lietz, S., Yang, J.-L., Bosch, E., Sandler, J. K. W., Zhang, Z., & Altstädt, V. (2007). Improvement of the Mechanical Properties and Creep Resistance of SBS Block Copolymers by Nanoclay Fillers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(1), 23–32. <https://doi.org/10.1002/mame.200600280>
- Loiko, O. P., Spoelstra, A. B., van Herk, A. M., Meuldijk, J., & Heuts, J. P. A. (2016). An ATRP-based approach towards water-borne anisotropic polymer–Gibbsite nanocomposites. *Polymer Chemistry*, 7(20), 3383–3391. <https://doi.org/10.1039/C6PY00225K>
- Maneshi, A., Soares, J. B. P., & Simon, L. C. (2011). Polyethylene/Clay Nanocomposites Made with Metallocenes Supported on Different Organoclays. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212(3), 216–228. <https://doi.org/10.1002/macp.201000432>
- Nelson, J. K., Fothergill, J. C., Dissado, L. A., & Peasgood, W. (2002). Towards an understanding of nanometric dielectrics. In *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* (pp. 295–298). Cancun, Mexico: IEEE. <https://doi.org/10.1109/CEIDP.2002.1048793>

- Odian, G. G. (2004). *Principles of polymerization* (4th ed). Hoboken, N.J: Wiley-Interscience.
- Petrucci, R., & Torre, L. (2017). Filled Polymer Composites. In *Modification of Polymer Properties* (pp. 23–46). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44353-1.00002-6>
- Phillip, W. A., O'Neill, B., Rodwogin, M., Hillmyer, M. A., & Cussler, E. L. (2010). Self-Assembled Block Copolymer Thin Films as Water Filtration Membranes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(3), 847–853. <https://doi.org/10.1021/am900882t>
- Pitsa, D., & Danikas, M. G. (2011). INTERFACES FEATURES IN POLYMER NANOCOMPOSITES: A REVIEW OF PROPOSED MODELS. *Nano*, 06(06), 497–508. <https://doi.org/10.1142/S1793292011002949>
- Rodenas, T., Luz, I., Prieto, G., Seoane, B., Miro, H., Corma, A., Kapteijn, F., Llabrés i Xamena, F. X., & Gascon, J. (2015). Metal–organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation. *Nature Materials*, 14(1), 48–55. <https://doi.org/10.1038/nmat4113>
- Scott, S. L., Peoples, B. C., Yung, C., Rojas, R. S., Khanna, V., Sano, H., Suzuki, T., & Shimizu, F. (2008). Highly dispersed clay–polyolefin nanocomposites free of compatibilizers, via the in situ polymerization of α -olefins by clay-supported catalysts. *Chemical Communications*, (35), 4186. <https://doi.org/10.1039/b718241d>
- Segalman, R. A. (2005). Patterning with block copolymer thin films. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 48(6), 191–226. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.12.003>
- Sun, T., & Garcés, J. M. (2002). High-Performance Polypropylene-Clay Nanocomposites by In-situ Polymerization with Metallocene/Clay Catalysts. *Advanced Materials*, 14(2), 128–130. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020116\)14:2<128::AID-ADMA128>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020116)14:2<128::AID-ADMA128>3.0.CO;2-7)
- Surappa, M. K. (2003). Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities. *Sadhana*, 28(1–2), 319–334. <https://doi.org/10.1007/BF02717141>
- Tsai, S. W., & Hahn, H. T. (1980). *Introduction to composite materials*. Westport, Conn: Technomic Pub.
- Utracki, L. A. (Ed.). (2002). *Polymer blends handbook*. Dordrecht ; Boston: Kluwer Academic Publishers.
- Xanthos, M., & Todd, D. B. (1996). Plastics Processing. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (Vol. 19, pp. 290–316). John Wiley & Sons.
- Ye, C., Singh, G., Wadley, M. L., Karim, A., Cavicchi, K. A., & Vogt, B. D. (2013). Anisotropic Mechanical Properties of Aligned Polystyrene- *block* -polydimethylsiloxane Thin Films. *Macromolecules*, 46(21), 8608–8615. <https://doi.org/10.1021/ma401780r>
- Yu, L., Dean, K., & Li, L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, 31(6), 576–602. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002>

2

Materiales y Métodos

Contenido

2.1. Materiales	23
2.1.1. Matrices poliméricas	23
2.1.1.1. Copolímeros tribloque poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS):	24
2.1.1.2. Polietileno de alta densidad (HDPE):	25
2.1.1.3. Almidón	26
2.1.2. Materiales de relleno	26
2.1.2.1. Talco	27
2.1.2.2. Bentonita	28
2.1.2.3. Montmorillonita	29
2.1.2.4. Poliestireno	30
2.1.3. Solventes	30
2.1.4. Plastificante	30
2.2. Caracterización de las matrices poliméricas	31
2.3. Caracterización de los rellenos	34
2.3.1. Talco	34
2.3.2. Bentonita	35
2.3.3. Montmorillonita	36
2.3.4. Poliestireno	37
2.4. Referencias	37

En este capítulo se describen los materiales utilizados para el desarrollo de películas compuestas basadas en SBS. También se presenta la preparación y caracterización para obtener los parámetros de procesamiento para la preparación de las diferentes películas desarrolladas en esta tesis.

2.1. MATERIALES

2.1.1. Matrices poliméricas

Se utilizaron dos copolímeros tribloque comerciales, poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS). Inicialmente se trabajó con un SBS provisto por la empresa Kraton Corporation, con la nomenclatura Kraton 1102 (28 %p/p PS), con el cual se realizó la primera parte de los ensayos de la tesis. Luego se adquirió un SBS de la empresa Sigma Aldrich con la misma morfología de cilindros y porcentaje de estireno similar (30 %p/p) pero de mayor peso molecular al SBS de Kraton y con un antioxidante incorporado para evitar su degradación durante el procesamiento. Adicionalmente para el capítulo 5 se emplearon otras matrices poliméricas para comparar el desempeño del SBS, estas fueron un homopolímero de polietileno de alta densidad (HDPE) y un polímero termoplástico a base de almidón de maíz (TPS). Para la obtención del TPS se usó almidón de maíz nativo provisto por Misky-Arcor (Tucumán, Argentina) y como plastificante se empleó glicerol (Anedra). Se trabajó con un HDPE comercial provisto por Dow-Polisur. La nomenclatura que se utiliza para identificarlos en toda la tesis y las especificaciones comerciales y técnicas de las matrices elegidas se detallan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Especificaciones comerciales y técnicas de los polímeros usados.

Nomenclatura	SBS ^a	SBS	HDPE	Almidón
Material	Copolímero tribloque de estireno-butadieno	Copolímero tribloque de estireno-butadieno	Polietileno de alta densidad	Almidón de maíz
Nombre comercial	Kraton D1102	Styrene Butadiene Styrene Block Copolymer	NG7000	Almidón de maíz
Fabricante	Kraton Corporation	Sigma Aldrich	Dow-Polisur	Misky Arcor
Composición	28 % PS	30 % PS	Eteno, homopolímero CAS: 9002-88-4 Cantidad: >98,0%	23,9 % Amilosa (López et al., 2015)
Índice de fluencia	No informado por el fabricante	No informado por el fabricante	11 g/10 min (190 °C/21,6 Kg)	-
Presentación	Pellets	Pellets	Pellets	Polvo
Peso molecular [g/mol]	83.000	140.000	-	20.000 (para amilosa) (López et al., 2015)

2.1.1.1. Copolímeros tribloque poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS):

Son copolímeros en bloques tipo gomosos/vítreos, que pueden sintetizarse mediante polimerización aniónica viviente. Desde su introducción comercial a principios de la década de 1960 (Thomann et al., 2009) han mejorado constantemente. Se encuentran disponibles en el mercado en dos formas: "elastómeros termoplásticos" de tipo I con 60 – 80 % en peso de fracción de fase blanda (fase de butadieno) y tipo II "termoplásticos dúctiles transparentes" con aproximadamente 20 – 30 % en peso de fracción de butadieno

(Thomann et al., 2009). En esta tesis se emplearon SBSs del tipo I que representan una interesante clase de elastómeros termoplásticos. Estos copolímeros se caracterizan por una morfología particular que consiste, para contenidos típicos de poliestireno (PS) de aproximadamente 30 % en peso, en microdominios de PS en el orden de 102 nm dispersos en una matriz de polibutadieno (PB) (Sakurai et al., 1993; Scott, Waddon, Lin, Karasz, & Winter, 1992). Como consecuencia, se observan dos temperaturas de transición vítrea (T_g) diferentes (Yamaoka & Kimura, 1993): la primera, $T_g(\text{PB})$, a aproximadamente $-100\text{ }^\circ\text{C}$, correspondiente a la fase del PB y la segunda $T_g(\text{PS})$, a aproximadamente $+100\text{ }^\circ\text{C}$ correspondiente a los microdominios de PS. A temperaturas entre las dos T_g , las cadenas de PB pueden moverse mientras que las cadenas de PS actúan como dominios rígidos de PS (Picchioni, Passaglia, Ruggeri, Piccini, & Aglietto, 2002).

2.1.1.2. Polietileno de alta densidad (HDPE):

Es un polímero termoplástico conformado por unidades repetitivas de etileno. El poli(etileno) (PE) es uno de los polímeros “*commodities*” más empleado en la fabricación de envases y productos. Su amplia versatilidad proviene de su buena resistencia química, inocuidad, baja permeabilidad al vapor de agua, excelente capacidad como aislante eléctrico y ligereza de peso. Aunque el PE y sus diferentes variedades han sido extensamente estudiadas, la búsqueda de nuevos usos y aplicaciones es permanente. En las últimas décadas, se han empleado distintos métodos de modificación para obtener nanocompuestos de polietileno/montmorillonita y polietileno/bentonita mediante mezclado con materiales inorgánicos.

2.1.1.3. Almidón

El almidón es uno de los polisacáridos más abundantes en la naturaleza y considerado como un polímero biodegradable. Es producido por las células vegetales y es el componente principal de las partes aprovechables de muchos cultivos alimentarios (Wang, Zhang, Wang, & Copeland, 2016; Xie & Liu, 2004). El almidón nativo se encuentra naturalmente como gránulos semicristalinos e insolubles en agua, que están constituidos por dos polímeros de glucosa: amilosa y amilopectina (Vazquez, Cyras, Alvarez, & Moran, 2012; Yu et al., 2013). La proporción de estos dos componentes, así como las formas, tamaños y composiciones de los gránulos dependen principalmente del origen botánico del almidón (Pérez & Bertoft, 2010). Las fuentes naturales más comunes de almidones son los cereales (maíz, trigo, arroz, etc.) y las raíces tuberosas (papa, tapioca, etc.). El almidón es uno de los candidatos más prometedores para reemplazar parcialmente el uso de plásticos sintéticos y no biodegradables. Este polisacárido tiene varias características ventajosas que han llamado la atención de la industria del envasado, que todavía emplea polímeros sintéticos. En este sentido, el bajo costo y la disponibilidad mundial de almidón, así como su alta pureza, no toxicidad y carácter ecológico son características valiosas que impulsaron la investigación y el uso de este biopolímero (Jiang et al., 2012). Se seleccionó para trabajar almidón de maíz por ser el más abundante, económico y disponible en la región.

2.1.2. Materiales de relleno

Actualmente, los materiales más utilizados como carga en los compuestos poliméricos de mayor interés comercial, son los rellenos de tipo mineral. Argentina tiene grandes empresas dedicadas a la extracción de minerales industriales, alcanzando alrededor de 755 empresas mineras y la obtención de minerales es una de las actividades con mayor

desarrollo en la zona centro de la provincia de Buenos Aires (Méndez, Martín, & Gorzycki, 2016). Por lo tanto, el potencial geológico argentino ofrece reservas minerales de bajo costo que pueden ser clave para el desarrollo de nuevos materiales. Como materiales de relleno se utilizaron diferentes partículas minerales pertenecientes al grupo de los filosilicatos: talco, bentonitas y montmorillonita. Las nomenclaturas empleadas y proveedores de las partículas minerales se resumen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Proveedores y nomenclaturas de los materiales de relleno utilizados.

Material	Proveedor	Nomenclatura
Talco	<i>Dolomita S.A.</i>	T
Bentonita natural	<i>Gabriel Bouillard & Cia</i>	B
Montmorillonita	<i>Nanocor</i>	M

Por otro lado también se empleó un homopolímero de poliestireno para realizar las mezclas de SBS-PS. Este homopolímero fue sintetizado (previamente en el grupo) mediante síntesis aniónica.

2.1.2.1. Talco.

Es un mineral en capas con una alta relación de aspecto (diámetro/espesor de las partículas $\approx 20:1$). Esto es una consecuencia de su naturaleza laminar, que tiene dimensiones de tamaño micrométricas en longitud y ancho, con espesores nanométricos (L. A. Castillo, Barbosa, Maiza, & Capiati, 2011). Tiene una fórmula ideal de $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$, su estructura elemental está compuesta por una lámina de hidróxido de magnesio

($Mg_{12}O_{12}H_4$) intercalada entre dos láminas de sílice tetraédricas (SiO_2), para formar láminas de talco que se superponen indefinidamente. El tamaño de una plaqueta de talco individual puede variar de aproximadamente 1 a más de 100 μm , dependiendo de las condiciones de la formación de mineral (L. Castillo et al., 2013). Es uno de los minerales más utilizados como material de relleno o como recubrimiento gracias a sus propiedades físicas y químicas (Isaza Jaramillo, Mesa Restrepo, & Tobón, 2005). Este mineral se presenta en cantidades de interés industrial formando pequeños cuerpos irregulares, y es usado como relleno debido a su capacidad para retener fragancias, por su pureza, brillo, suavidad, blancura, baja conductividad térmica y eléctrica, adsorción de aceites y grasas y por su alta resistencia dieléctrica. Tiene cuatro mercados principales: pinturas, papeles, cerámica y plásticos; y en menor escala: cosméticos, alimentos, sellantes, plantas de tratamiento de aguas, fundición, farmacéutica, construcción e impermeabilizantes (Afroze et al., 2012; Kato, Usuki, Hasegawa, Okamoto, & Kawasumi, 2011; Shamel, Majid Darroudi, Mansor Bin Ahmad, Wan Md. Zin Wan Yunis, & Nor Azowa Ibrahim, 2010).

2.1.2.2. Bentonita

Las bentonitas son arcillas constituidas principalmente por montmorillonita, mineral que pertenece al grupo de las esmectitas dioctaédricas. Las bentonitas son filosilicatos laminares con estructura 2:1 ya que presentan una capa octaédrica de alúmina entre dos capas tetraédricas de sílice (Bergaya & Lagaly, 2013a; Choo & Bai, 2015; Manohar, Noeline, & Anirudhan, 2006). Además, pueden estar compuestas por otros componentes tales como cuarzo, feldespato, carbonatos, y óxidos de metales (Abu-Jdayil, 2011; Bhattacharyya & Gupta, 2008). Poseen un amplio rango de aplicaciones debido principalmente a sus propiedades coloidales y de hinchamiento, como así también, a su carácter plástico cuando

se mezclan con líquidos polares como el agua (Bhattacharyya & Gupta, 2008; İsci, Günister, Ece, & Güngör, 2004). El interés científico e industrial en el uso de arcillas naturales radica en su abundancia a nivel mundial, fácil extracción y bajo costo (Bertagnolli, Kleinübing, & da Silva, 2011). Las bentonitas pueden emplearse como materiales adsorbentes, intercambiadores de iones y catalizadores, como así también como agentes reforzantes de matrices poliméricas en diferentes campos de aplicación debido a su carácter amigable con el medio ambiente, disponibilidad y reutilización (Bergaya & Lagaly, 2013b).

2.1.2.3. Montmorillonita

Las montmorillonitas son filosilicatos compuestos por dos capas tetraédricas, cuyo átomo central es de silicio, y por una capa octaédrica con aluminio como átomo central con una conformación del tipo 2:1 (Brigatti, Galan, & Theng, 2006). La montmorillonita pertenece al grupo de las esmectitas y las principales características que le otorgan la gran versatilidad en sus aplicaciones son su tamaño coloidal, estructura laminar, capacidad de intercambiar iones, buena estabilidad térmica, mecánica y química, capacidad de hinchamiento en agua (reversible), y la capacidad de adicionar fácilmente grupos funcionales por combinación con especies orgánicas a través de diferentes mecanismos (Flores, 2018). Es una de las arcillas más usadas para generar nanocompuestos poliméricos debido a su abundancia, bajo costo, gran área superficial y su capacidad de intercambio catiónico y según el tipo de intercambio se puede mejorar su compatibilidad con matrices poliméricas.

2.1.2.4. Poliestireno

El poliestireno (PS) es un polímero usado en muchos campos, como embalaje de equipos eléctricos, aparatos, instrumentos y alimentos; como material de aislamiento térmico para edificios; para almacenamiento en frío; y para embalajes descartables (Çekingen, Saltan, Yildirim, & Akat, 2012). El PS tiene buenas propiedades ópticas y químicas que se emplean para aplicaciones específicas, como acristalamiento de aeronaves, señales, iluminación, arquitectura, transporte, ingeniería y productos de alto rendimiento (Liu, Kuang, Zhong, Shi, & Chen, 2013). Sin embargo, su naturaleza altamente frágil se reduce a aplicaciones que requieren materiales flexibles, expandibles y/o de revestimiento (Jairam et al., 2016). En este sentido, el desarrollo de materiales basados en PS con flexibilidad, propiedades ópticas y de barrera sería de interés para ciertas aplicaciones (Ninago et al., 2017).

2.1.3. Solventes

Se realizaron pruebas con xileno (Anedra) y cumeno, 98 % isopropilbenceno, (Sigma-Aldrich). Se eligieron estos solventes por ser no preferenciales para el estireno y el butadieno. El cumeno fue elegido como solvente de trabajo sobre el xileno por dos razones, primero es un solvente aún menos preferencial que el xileno y además, tiene una presión de vapor menor, lo que permite una velocidad de evaporación del solvente más lenta obteniéndose así películas más uniformes (Villar, Rueda, Ania, & Thomas, 2002).

2.1.4. Plastificante

Para la obtención de almidón termoplástico (TPS) se empleó como plastificante glicerol grado analítico adquirido de Anedra. Se seleccionó este plastificante en lugar de agua

basado en el estudio de López et al., (2015) sobre las propiedades finales de películas a base de almidón de maíz y diferentes plastificantes.

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATRICES POLIMÉRICAS

Se realizó una caracterización térmica a las matrices poliméricas empleadas para determinar los parámetros de procesamiento para el recocido térmico empleado en los capítulos 3 y 4, y para el procesamiento por mezclado en fundido y termo-compresión del capítulo 5. Para ello se empleó calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis Termogravimétrico (TGA). Para ambos ensayos se utilizaron aproximadamente 10 mg de muestra. Los ensayos en DSC se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno. Para el SBS se realizó una rampa con una velocidad de calentamiento de 10 °/min desde - 100 °C hasta 160 °C, para borrar la historia térmica del material, luego una rampa de enfriamiento y un segundo calentamiento en el mismo rango de temperatura. Para el HDPE se realizó el mismo tratamiento pero en el rango de temperatura desde 30 °C hasta 180 °C. Finalmente para el TPS se trabajó con cápsulas herméticas y en un rango de temperatura de - 80 °C a 160 °C. Para los ensayos en TGA el calentamiento se llevó a cabo desde 25 a 700 °C bajo atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los termogramas de los ensayos térmicos se presentan en las Figuras 2.1 a 2.4 y se resumen los resultados en la Tabla 2.3.

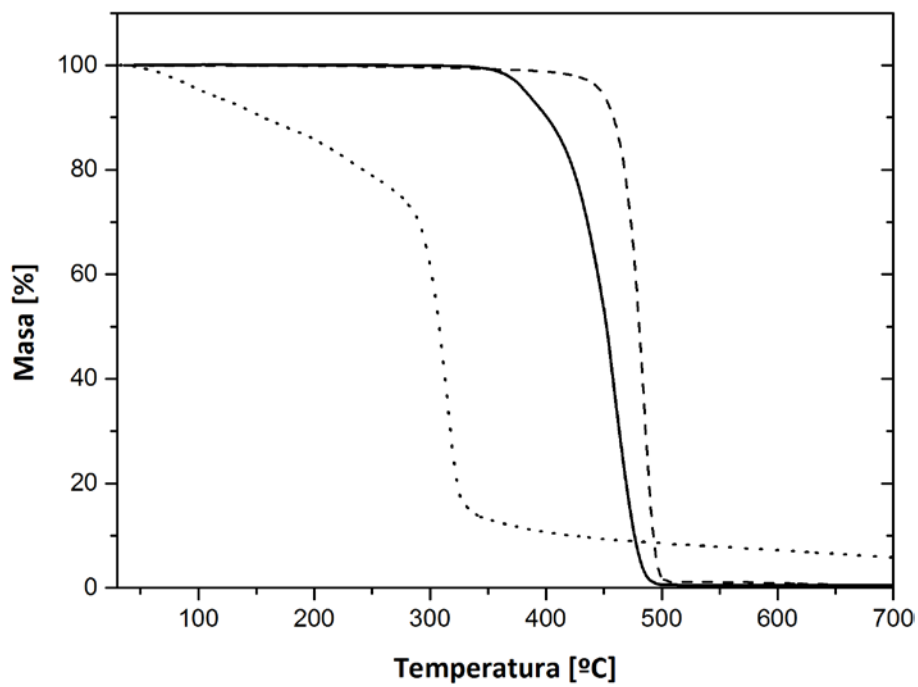


Figura 2.1. Termograma de las matrices poliméricas. Pérdida de masa en función de la temperatura. Símbolos: (—) SBS, (---) HDPE y (···) TPS.

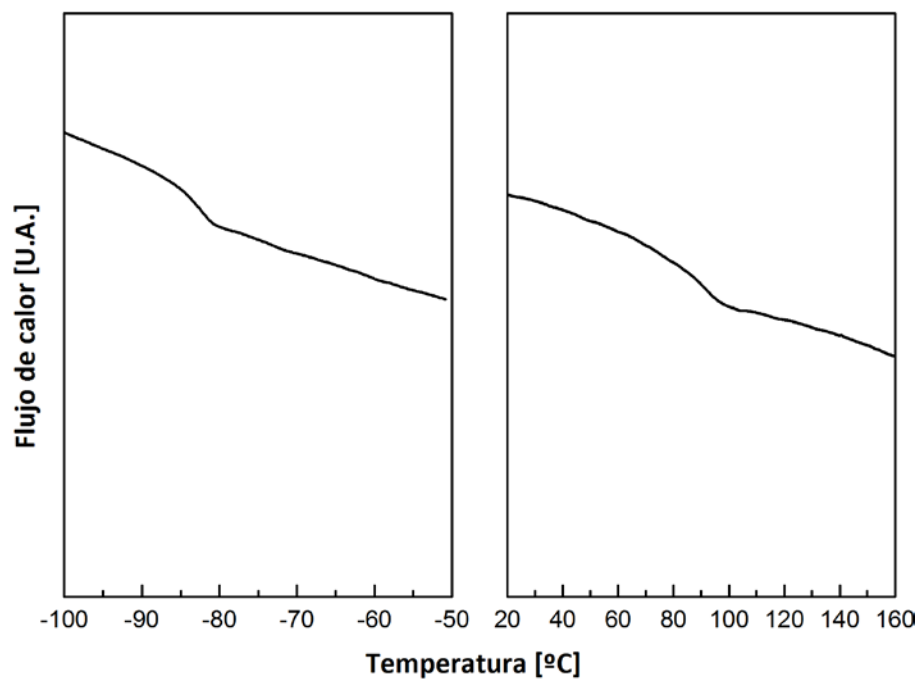


Figura 2.2. Termogramas (exo-up) de SBS: temperaturas de transición vítrea del poli-butadieno y poli-estireno en el copolímero de SBS.

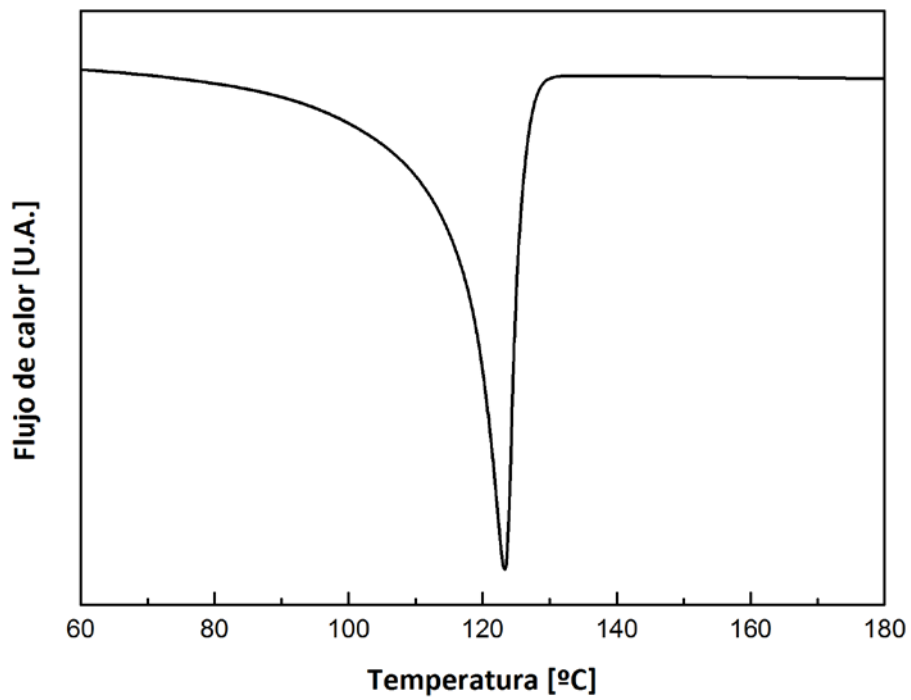


Figura 2.3. Termograma (exo-up) de HDPE: temperatura de fusión.

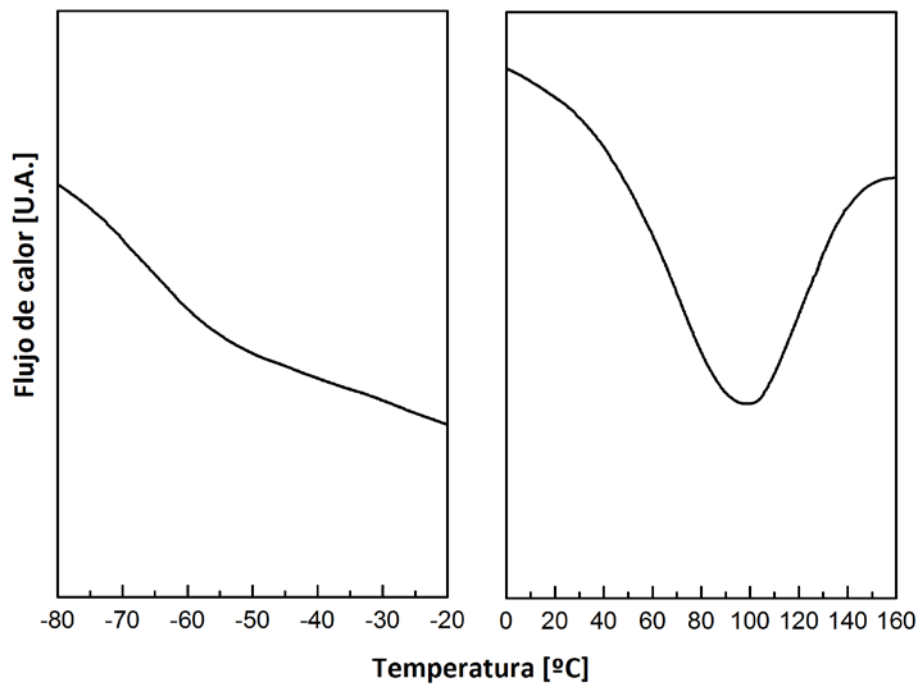


Figura 2.4. Termogramas (exo-up) de TPS: temperaturas de transición vítrea y fusión.

Tabla 2.3. Temperaturas de transición vítrea (T_g), de fusión (T_m) y Temperatura media de degradación ($T_{d_{50\%}}$) obtenidas por DSC y TGA.

Nomenclatura	T_g [°C]	T_0 [°C]	T_m [°C]	ΔH [J/g]	$T_{d_{50\%}}$ [°C]
SBS	-82,8 y 89,2	-	-	-	452,4
HDPE	-	116,4	123,3	196,7	480,4
TPS	-65,3	37,9	96,3	107,6	307,8

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS RELLENOS

2.3.1. Talco

El talco (T) empleado en el desarrollo de la tesis fue ampliamente caracterizado por Castillo et al., (2011). En la Figura 2.5 se presentan micrografías SEM donde se puede observar forma y tamaño de las nanopartículas de talco. En las micrografías con distintas magnificaciones se observan partículas laminares, irregulares en forma, cuyo tamaño medio d_{50} es de $5,9 \pm 3,8 \mu\text{m}$ y un espesor nanométrico de $79 \pm 16 \text{ nm}$ (L. Castillo et al., 2013). También se observan partículas grandes cuyos tamaños se encuentran entre 12 y $24 \mu\text{m}$ (L. Castillo, 2011).

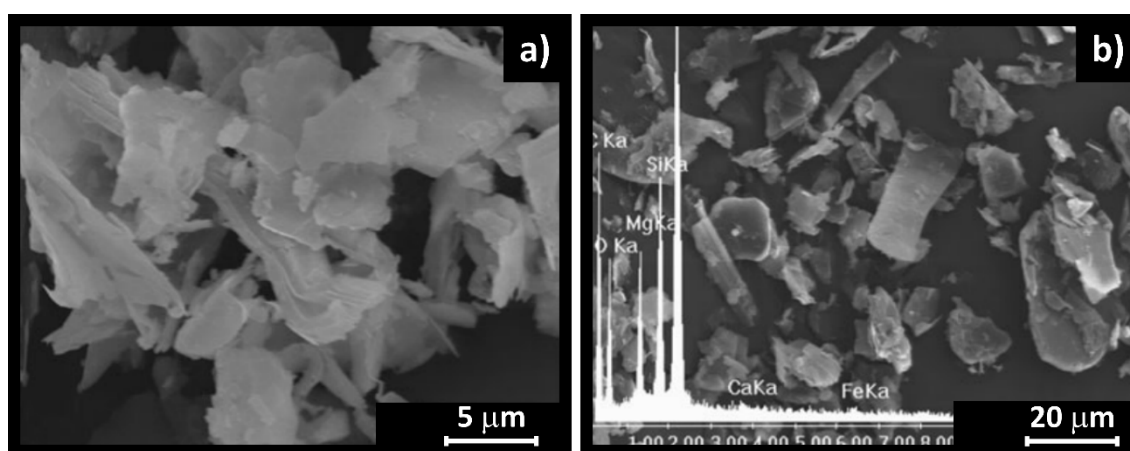


Figura 2.5. Micrografías SEM de partículas de talco: **a)** a 4000X y **b)** a 1000X (L. A. Castillo et al., 2011).

2.3.2. Bentonita

La morfología de la bentonita natural (B) se estudió mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), empleando un microscopio electrónico JEOL JSM-35 CF, con detector de electrones secundarios a 10 kV. Las muestras fueron previamente dispersadas, empleando un flujo de aire, sobre una cinta adhesiva conductora de aluminio (3M®) y recubiertas con una capa de oro mediante sputtering ($\sim 30 \text{ \AA}$).

La distribución de tamaños se determinó mediante Difracción Laser (LD) empleando un equipo Horiba Partica LA-950. En la Figura 2.6 se muestran las micrografías SEM de las partículas minerales de bentonita. Se evidenció la presencia de dos poblaciones de agregados pseudo-esféricos con bordes irregulares de tamaños medios de $\sim 5,0 \mu\text{m}$ y $\sim 13,0 \mu\text{m}$ (Figura 2.6.a). Modabberi et al., (2015) reportaron tamaños de partículas similares para diferentes bentonitas de origen iraní. En ambas micrografías se observa que las partículas presentan una morfología típica de las arcillas conformadas por una estructura laminar en escamas (Modabberi et al., 2015). Otros autores han reportado morfologías similares para diferentes partículas minerales (Ding, Zuo, & Qi, 2015; Sun, Qu, Wang, Zheng, & Frost, 2015). La superficie de las partículas presenta poros, intersticios y cavidades. Dichas características morfológicas, típicas de las arcillas naturales, son las responsables de la alta capacidad de hinchamiento que poseen estos materiales (Melo et al., 2011; Naswir, Arita, Marsi, & Salni, 2013; Pramanik, Das, & Karak, 2013; Sarifuddin & Ismail, 2013).

La distribución de tamaño de partícula, determinada mediante difracción láser, se presenta en la Figura 2.7. Se observa una distribución de tamaños bimodal, evidenciándose partículas de $\sim 5,5 \mu\text{m}$ y $\sim 39,8 \mu\text{m}$. Cabe destacar que la proporción de partículas de menor tamaño representó más del 90 % del total de la población.

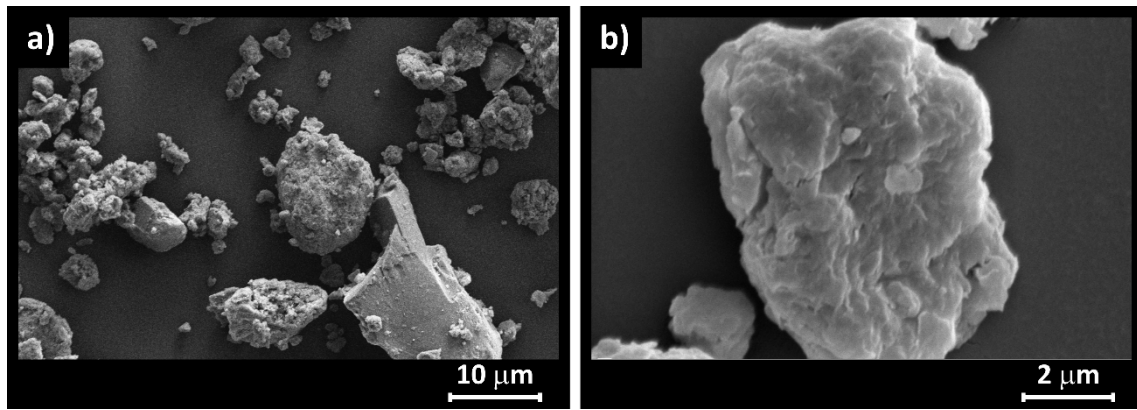


Figura 2.6. Micrografías SEM de partículas minerales de bentonita natural.

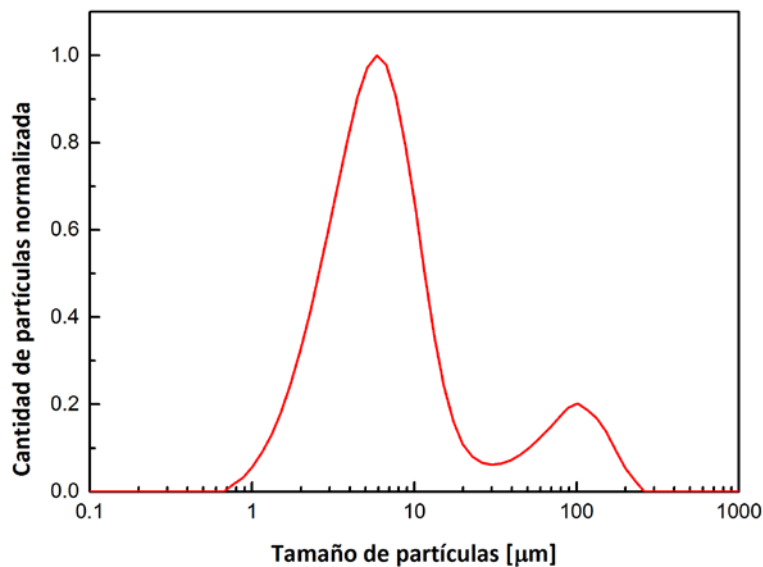


Figura 2.7. Distribución de tamaño de partículas de bentonita natural por difracción láser (LD).

2.3.3. Montmorillonita

La montmorillonita empleada fue la I.44P de Nanocor. Es una montmorillonita organofílica elaborada mediante intercambio catiónico, empleando halogenuro de di-metil di-sebo hidrogenado de amonio (2M2HTA) como surfactante. Las propiedades relevantes reportadas por el fabricante son: tamaño de partículas en el rango de 15 – 25 μm con una temperatura de descomposición de 200 $^{\circ}\text{C}$.

2.3.4. Poliestireno

El poliestireno empleado en el capítulo 3 para las mezclas de SBS-PS, fue obtenido previamente en el grupo por síntesis aniónica, y caracterizado empleando cromatografía de permeación de geles (GPC). Se empleó un equipo Waters 515 HPLC con tres columnas PLgel de 10 μm (Polymer Laboratories), equipado con detector de índice de refracción 2414 (Waters). Se empleó THF como solvente a temperatura ambiente con un caudal de 1,0 mL/min y patrones de poliestireno (540 – 2.560.000). En la Figura 2.8 se presenta la curva de distribución de pesos moleculares obtenida. El peso molecular en masa promedio del poliestireno fue de M_w : 23.800 g/mol con un índice de polidispersión de 1,2.

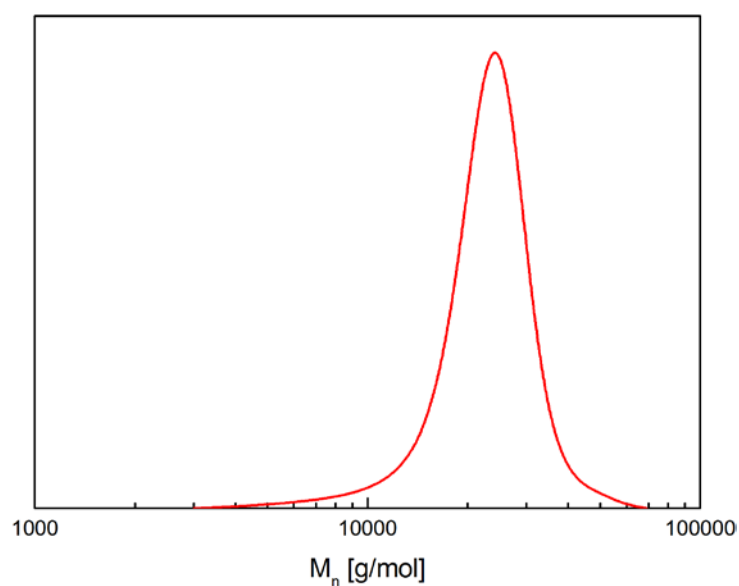


Figura 2.8. Distribución de pesos moleculares de PS.

2.4. REFERENCIAS

Abu-Jdayil, B. (2011). Rheology of sodium and calcium bentonite–water dispersions: Effect of electrolytes and aging time. *International Journal of Mineral Processing*, 98(3–4), 208–213. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.01.001>

- Afroze, S., Kabir, H., Rahman, M. M., Kabir, A., Hossain, A., & Gafur, A. (2012). Elastic and Electrical Properties of Graphite and Talc Filler Reinforced Polypropylene (PP) Composites, *12*(05), 4.
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013a). General Introduction. In *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 1–19). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8>
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013b). Introduction to Clay Science. In *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 1–7). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00001-9>
- Bertagnolli, C., Kleinübing, S. J., & da Silva, M. G. C. (2011). Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. *Applied Clay Science*, *53*(1), 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.002>
- Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, *140*(2), 114–131. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008>
- Brigatti, M. F., Galan, E., & Theng, B. K. G. (2006). Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In *Developments in Clay Science* (Vol. 1, pp. 19–86). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01002-0](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01002-0)
- Castillo, L. (2011). *Materiales compuestos con cargas lineales. Relación de las interacciones matriz-carga con las propiedades finales* (Ph.D. Thesis). Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.
- Castillo, L. A., Barbosa, S. E., Maiza, P., & Capiati, N. J. (2011). Surface modifications of talcs. Effects of inorganic and organic acid treatments. *Journal of Materials Science*, *46*(8), 2578–2586. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5110-3>
- Castillo, L., López, O., López, C., Zaritzky, N., García, M. A., Barbosa, S., & Villar, M. (2013). Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, *95*(2), 664–674. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.026>
- Çekingen, S. K., Saltan, F., Yildirim, Y., & Akat, H. (2012). A novel HEMA-derived monomer and copolymers containing side-chain thiophene units: Synthesis, characterization and thermal degradation kinetics. *Thermochimica Acta*, *546*, 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.07.027>
- Choo, K. Y., & Bai, K. (2015). Effects of bentonite concentration and solution pH on the rheological properties and long-term stabilities of bentonite suspensions. *Applied Clay Science*, *108*, 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.023>
- Ding, M., Zuo, S., & Qi, C. (2015). Preparation and characterization of novel composite AlCr-pillared clays and preliminary investigation for benzene adsorption. *Applied Clay Science*, *115*, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.020>

- Flores, M. (2018). *Obtención de Nano-montmorillonitas a partir de montmorillonitas nacionales para aplicaciones tecnológicas* (Ph.D. Thesis). Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional La Plata, Buenos Aires, Argentina.
- Isaza Jaramillo, L., Mesa Restrepo, J. A., & Tobón, J. I. (2005). Estudio Preliminar de Blanqueamiento del Talco de la Unión (Antioquia). *DYNA*, 72(146), 01–11.
- İşci, S., Günister, E., Ece, Ö. I., & Güngör, N. (2004). The modification of rheologic properties of clays with PVA effect. *Materials Letters*, 58(12–13), 1975–1978. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.01.001>
- Jairam, S., Bucklin, R., Correll, M., Sakthivel, T. S., Seal, S., Truett, J., & Tong, Z. (2016). UV resistance of polystyrene co-butyl acrylate (PSBA) encapsulated lignin–saponite nanohybrid composite film. *Materials & Design*, 90, 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.118>
- Jiang, X., Jiang, T., Gan, L., Zhang, X., Dai, H., & Zhang, X. (2012). The plasticizing mechanism and effect of calcium chloride on starch/poly(vinyl alcohol) films. *Carbohydrate Polymers*, 90(4), 1677–1684. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.050>
- Kato, M., Usuki, A., Hasegawa, N., Okamoto, H., & Kawasumi, M. (2011). Development and applications of polyolefin– and rubber–clay nanocomposites. *Polymer Journal*, 43(7), 583–593. <https://doi.org/10.1038/pj.2011.44>
- Liu, K.-Q., Kuang, C.-X., Zhong, M.-Q., Shi, Y.-Q., & Chen, F. (2013). Synthesis, characterization and UV-shielding property of polystyrene-embedded CeO₂ nanoparticles. *Optical Materials*, 35(12), 2710–2715. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.08.012>
- López, O. V., Ninago, M. D., Lencina, M. M. S., García, M. A., Andreucetti, N. A., Ciolino, A. E., & Villar, M. A. (2015). Thermoplastic starch plasticized with alginate–glycerol mixtures: Melt-processing evaluation and film properties. *Carbohydrate Polymers*, 126, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.030>
- Manohar, D. M., Noeline, B. F., & Anirudhan, T. S. (2006). Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. *Applied Clay Science*, 31(3–4), 194–206. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.08.008>
- Melo, C. de, Garcia, P. S., Grossmann, M. V. E., Yamashita, F., Dall’Antônia, L. H., & Mali, S. (2011). Properties of extruded xanthan-starch-clay nanocomposite films. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 54(6), 1223–1333. <https://doi.org/10.1590/S1516-89132011000600019>
- Méndez, A., Martin, F. E., & Gorzycki, R. (2016). Minería Metalífera y Rocas de Aplicación. *Informes de Cadenas de Valor del Ministerio de Hacienda y Finanzas Públicas*, 2, 64.

- Modabberi, S., Namayandeh, A., López-Galindo, A., Viseras, C., Setti, M., & Ranjbaran, M. (2015). Characterization of Iranian bentonites to be used as pharmaceutical materials. *Applied Clay Science*, 116–117, 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.013>
- Naswir, M., Arita, S., Marsi, & Salni. (2013). Characterization of Bentonite by XRD and SEM-EDS and Use to Increase PH and Color Removal, Fe and Organic Substances in Peat Water. *Journal of Clean Energy Technologies*, 313–317. <https://doi.org/10.7763/JOCET.2013.V1.71>
- Ninago, M. D., Hanazumi, V., Passaretti, M. G., Vega, D. A., Ciolino, A. E., & Villar, M. A. (2017). Enhancement of mechanical and optical performance of commercial polystyrenes by blending with siloxane-based copolymers: ARTICLE. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(30), 45122. <https://doi.org/10.1002/app.45122>
- Pérez, S., & Bertoft, E. (2010). The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch - Stärke*, 62(8), 389–420. <https://doi.org/10.1002/star.201000013>
- Picchioni, F., Passaglia, E., Ruggeri, G., Piccini, M. T., & Aglietto, M. (2002). Blends of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer with random styrene-maleic anhydride copolymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203(10–11), 1396–1402. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(200207\)203:10/11<1396::AID-MACP1396>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1521-3935(200207)203:10/11<1396::AID-MACP1396>3.0.CO;2-P)
- Pramanik, S., Das, G., & Karak, N. (2013). Facile preparation of polyaniline nanofibers modified bentonite nanohybrid for gas sensor application. *RSC Advances*, 3(14), 4574. <https://doi.org/10.1039/c3ra22557g>
- Sakurai, S., Momii, T., Taie, K., Shibayama, M., Nomura, S., & Hashimoto, T. (1993). Morphology transition from cylindrical to lamellar microdomains of block copolymers. *Macromolecules*, 26(3), 485–491. <https://doi.org/10.1021/ma00055a013>
- Sarifuddin, N., & Ismail, H. (2013). Comparative Study on the Effect of Bentonite or Feldspar Filled Low-Density Polyethylene/Thermoplastic Sago Starch/Kenaf Core Fiber Composites. *BioResources*, 8(3). <https://doi.org/10.15376/biores.8.3.4238-4257>
- Scott, D. B., Waddon, A. J., Lin, Y. G., Karasz, F. E., & Winter, H. H. (1992). Shear-induced orientation transitions in triblock copolymer styrene-butadiene-styrene with cylindrical domain morphology. *Macromolecules*, 25(16), 4175–4181. <https://doi.org/10.1021/ma00042a019>
- Shameli, K., Majid Darroudi, Mansor Bin Ahmad, Wan Md. Zin Wan Yunis, & Nor Azowa Ibrahim. (2010). Synthesis and characterization of silver/talc nanocomposites using the wet chemical reduction method. *International Journal of Nanomedicine*, 743. <https://doi.org/10.2147/IJN.S13227>

- Sun, Z., Qu, X., Wang, G., Zheng, S., & Frost, R. L. (2015). Removal characteristics of ammonium nitrogen from wastewater by modified Ca-bentonites. *Applied Clay Science*, *107*, 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.003>
- Thomann, Y., Thomann, R., Hasenhindl, A., Mülhaupt, R., Heck, B., Knoll, K., Steininger, H., & Saalwächter, K. (2009). Gradient Interfaces in SBS and SBS/PS Blends and Their Influence on Morphology Development and Material Properties. *Macromolecules*, *42*(15), 5684–5699. <https://doi.org/10.1021/ma8000725>
- Vazquez, A., Cyras, V. P., Alvarez, V. A., & Moran, J. I. (2012). Starch/Clay Nano-Biocomposites. In L. Avérous & E. Pollet (Eds.), *Environmental Silicate Nano-Biocomposites* (pp. 287–321). London: Springer London. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4108-2_11
- Villar, M. A., Rueda, D. R., Ania, F., & Thomas, E. L. (2002). Study of oriented block copolymers films obtained by roll-casting. *Polymer*, *43*(19), 5139–5145. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00388-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00388-9)
- Wang, S., Zhang, X., Wang, S., & Copeland, L. (2016). Changes of multi-scale structure during mimicked DSC heating reveal the nature of starch gelatinization. *Scientific Reports*, *6*(1). <https://doi.org/10.1038/srep28271>
- Xie, X. (Sherry), & Liu, Q. (2004). Development and Physicochemical Characterization of New Resistant Citrate Starch from Different Corn Starches. *Starch - Stärke*, *56*(8), 364–370. <https://doi.org/10.1002/star.200300261>
- Yamaoka, I., & Kimura, M. (1993). Effects of morphology on mechanical properties of a SBS triblock copolymer. *Polymer*, *34*(21), 4399–4409. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90146-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90146-2)
- Yu, H., Cheng, L., Yin, J., Yan, S., Liu, K., Zhang, F., Xu, B., & Li, L. (2013). Structure and physicochemical properties of starches in lotus (*Nelumbo nucifera* Gaertn.) rhizome. *Food Science & Nutrition*, *1*(4), 273–283. <https://doi.org/10.1002/fsn3.37>

3

Películas a base de mezclas de un copolímero tribloque y un homopolímero orientadas por roll-casting

Contenido

3.1.	Objetivo	45
3.2.	Introducción	45
3.3.	Roll-casting.....	53
3.4.	Preparación de las películas y alineamiento	55
3.5.	Caracterización de las películas	58
3.5.1.	Morfológica	59
3.5.2.	Reológica.....	61
3.5.3.	Térmica.....	62
3.5.4.	Propiedades mecánicas.....	63
3.6.	Resultados y discusión	64
3.6.1.	Películas alineadas	64
3.6.1.1.	Caracterización morfológica	64
3.6.1.2.	Ensayos reológicos	66
3.6.1.3.	Térmicas	69
3.6.1.4.	Propiedades mecánicas.....	70
3.6.2.	Películas alineadas a base de mezclas de SBS-PS.....	71
3.6.2.1.	Caracterización morfológica	71
3.6.2.2.	Propiedades térmicas.....	81
3.6.2.3.	Propiedades mecánicas.....	83
3.7.	Conclusiones	85
3.8.	Referencias.....	87

En este capítulo se presenta un análisis y caracterización de películas obtenidas por roll-casting a partir de dos copolímeros tribloque SBS de diferente peso molecular. Empleando roll-casting es posible obtener películas orientadas macroscópicamente las cuales fueron caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM), dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS), ensayos mecánicos de tracción y ensayos reológicos con una configuración especial. Además se presentan los resultados correspondientes a películas orientadas de mezclas del copolímero de mayor peso molecular con el agregado de distintas concentraciones de poliestireno.

3.1. OBJETIVO

Estudiar la influencia del agregado del homopolímero (PS) correspondiente al componente minoritario de un copolímero tribloque (SBS) sobre la morfología obtenida y las propiedades finales de películas orientadas por *roll-casting*.

3.2. INTRODUCCIÓN

Los polímeros son macromoléculas formadas por unidades que se repiten a lo largo de la cadena. Si una macromolécula está formada por una sola especie de monómero, entonces nos referimos a un homopolímero. Cuando en una reacción de polimerización se utilizan dos o más monómeros diferentes, el polímero resultante se denomina copolímero. En estos casos, además de la naturaleza química de cada monómero, el peso molecular y la distribución de pesos moleculares del copolímero también adquiere importancia la composición de monómeros a lo largo de la cadena del polímero. Dependiendo de esta composición, los copolímeros se pueden clasificar en copolímeros aleatorios, alternados,

por injerto y bloques (Figura 3.1) (O dian, 2004). Los copolímeros aleatorios cuentan con las unidades repetitivas distribuidas al azar, en los alternantes las unidades se alternan de manera regular a lo largo de la cadena del copolímero y los obtenidos por injerto son copolímeros ramificados que tienen una cadena principal de un tipo de homopolímero y otro u otros homopolímeros de estructura diferente en las ramas. Por otro lado, los copolímeros bloque tienen bloques de un homopolímero seguido por un bloque de otro homopolímero y como pueden tener diferentes números de bloques en la molécula se pueden distinguir como dibloques (AB), tribloques (ABA), tetrabloques (ABAB) y multibloques (Fakirov, 2017).

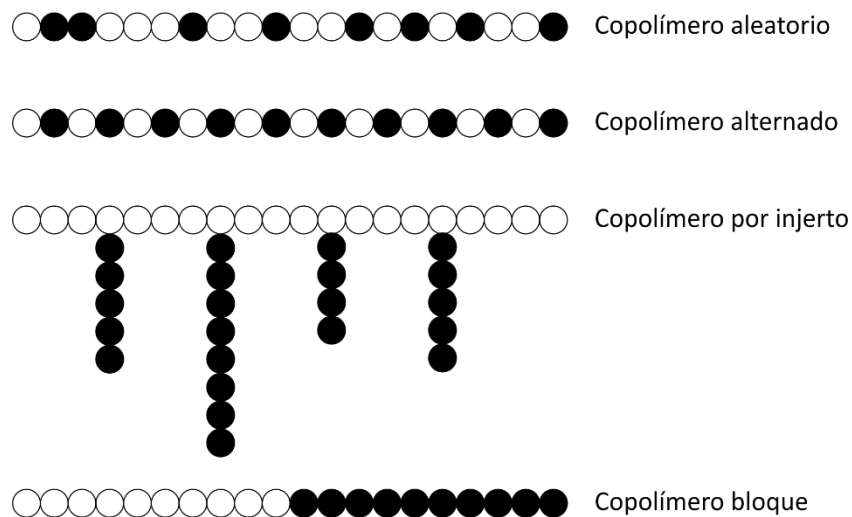


Figura 3.1. Clasificación general de copolímeros.

Los copolímeros bloque (BCP) son materiales con propiedades muy importantes debido a su capacidad de autoensamblarse en una variedad de nanoestructuras tales como esferas centradas en el cuerpo (BCC) o centradas en las caras (FCC), cilindros empaquetados hexagonalmente (HEX), lamelas perforadas moduladas hexagonalmente, lamelas o estructuras bicontinuas como el giroide, dependiendo del tamaño relativo de los bloques y

del parámetro de interacción termodinámico de los bloques que constituyen el copolímero (Daneshfar & Goharpey, 2016). Una clase de BCP que ha llamado mucho la atención, son los elastómeros termoplásticos (TPE) por sus notables propiedades mecánicas (rigidez, resistencia, dureza, etc.) y táctiles, además de las buenas características de procesamiento que poseen. Los TPE son materiales separados en fases, que consisten en una fase amorfa mayoritaria y una fase rígida (vítreo o semicristalina) dispersa. Los bloques que constituyen la fase rígida forman dominios vítreos o semicristalinos dentro de la matriz del elastómero y actúan como entrecruzamientos físicos que proporcionan al material una mayor resistencia a la tracción, mientras que los bloques amorfos le proporcionan elasticidad. Las propiedades del material están fuertemente relacionadas con la morfología, los tamaños de los dominios y el espesor interfacial de los materiales (Lietz et al., 2007; Yu, Natansohn, Singh, & Plivelíc, 1999).

Los copolímeros de poli (estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) con 60 – 80 % de fase amorfa, se encuentran entre los principales TPE comerciales debido a sus excelentes propiedades mecánicas como alta resistencia a la tracción y elongación a la rotura (Rameshwar Adhikari, Michler, Huy, et al., 2003; Huy et al., 2003). Los SBS consisten en macromoléculas constituidas por tres bloques unidos covalentemente entre sí. A temperatura ambiente es un copolímero tribloque con una composición amorfa mayoritaria, lo que lo convierte en un elastómero mecánicamente útil, ya que ambos extremos del bloque medio amorfo se mantienen fijos por la fase vítrea creando un sistema nanocompuesto físicamente entrelazado (Figura 3.2) que también es procesable y reciclable en estado fundido a temperaturas por encima de la T_g del bloque vítreo (R. Adhikari et al., 2004, 2002; D. Wang et al., 2012). Este tipo de BCP se puede considerar un material compuesto ya que los microdominios de poliestireno (PS) y polibutadieno (PB) aún

retienen algo del carácter de sus homopolímeros respectivos. En particular, el material en conjunto exhibe dos temperaturas de transición vítrea características de los dos tipos de microdominios, una para el bloque amorfo de PB y otra para el bloque vítreo de PS (Drobny, 2014b). El equilibrio entre las propiedades y la capacidad de procesamiento hace que un material basado en SBS sea un buen sustituto, en algunas aplicaciones de los cauchos de uso general. Mezclando copolímeros bloque con homopolímeros, es posible lograr cambios significativos sobre la morfología a escala nanométrica debido a la selectividad del homopolímero hacia uno de los bloques del copolímero. Este enfoque permite ampliar el rango de propiedades físicas solamente variando la relación entre los componentes en la mezcla, lo cual es más simple que la polimerización de un nuevo material para cada requerimiento específico (Rameshwar Adhikari, Michler, Godehardt, & Ivan'kova, 2003; Jouenne, González-Léon, Ruzette, Lodéfier, & Leibler, 2008). Por ejemplo, mezclando el SBS con otros polímeros como por ejemplo etilvinilacetato (EVA), polietileno (PE) y poliestireno (PS), plastificantes y cargas, se logra una amplia gama de productos para aplicaciones desde la modificación de bitumen hasta adhesivos, selladores, recubrimientos, calzado, juguetes, automóviles, bienes personales y embalajes (Azizi & Faghihi, 2018). Como se muestra en los diagramas de fase para copolímeros dibloque y tribloque, superpuestos en la Figura 3.3, el estado termodinámico de los mismos en estado fundido está determinado por dos variables. La primera es el producto χN , donde χ corresponde al parámetro de Flory-Huggins adimensional que describe las interacciones entálpicas entre los bloques del copolímero y N el número total de segmentos estadísticos de las moléculas de copolímero. La segunda variable f corresponde a la fracción en volumen de uno de los bloques (Abetz & Simon, 2005; Bates, 1991; Leibler, 1991; Matsen, 1995). Por ejemplo, variando el contenido del componente minoritario o el grado de segregación χN , se puede modificar

la morfología de un copolímero (Figura 3.4). En mezclas de SBS con PS la compatibilidad entre el PS y los dominios de poliestireno del SBS está influenciada por la relación de pesos moleculares promedios $\bar{M}_n[h]/\bar{M}_n[c]$, donde $\bar{M}_n[h]$ es el peso molecular promedio del PS homopolímero agregado a la mezcla y $\bar{M}_n[c]$ es el peso molecular promedio del bloque de PS del copolímero tribloque. Para valores de $\bar{M}_n[h]/\bar{M}_n[c]$ menores que 1, el PS agregado es soluble en los dominios de PS del SBS (Picchioni, Passaglia, Ruggeri, Piccini, & Aglietto, 2002).

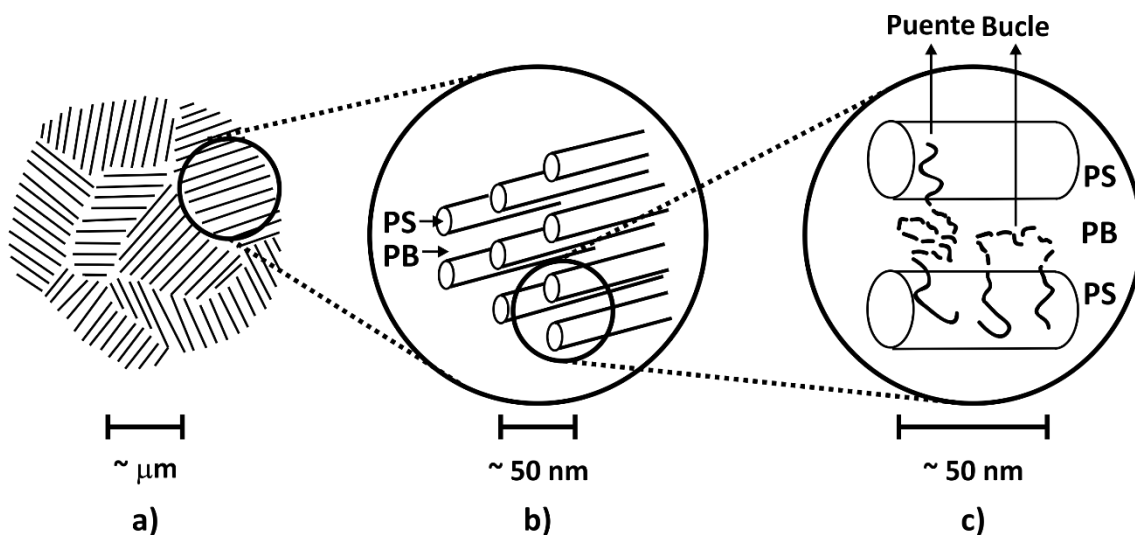


Figura 3.2. Niveles de orden en muestras macroscópicamente isotrópicas de copolímeros bloque de SBS con estructuras cilíndricas de microdominio: **a)** nivel microscópico, **b)** nivel submicroscópico; **c)** nivel molecular. PS y PB corresponden a las microfases de poliestireno y polibutadieno respectivamente.

Además de los parámetros tales como tipo de monómeros, composición química y peso molecular, el tipo de procesamiento tiene un rol muy importante. Y es aún más importante si la mezcla del copolímero bloque y homopolímero es preparada por mezclado en fundido o solución. Durante el procesamiento en fundido la morfología puede ser influenciada variando la temperatura, presión, velocidad de corte y tiempo de procesamiento. Por otro lado, el mezclado en solución es importante para la formación de estructuras mediante la

evaporación del solvente. Copolímeros bloque con composiciones químicas idénticas, pueden tener distintas morfologías por la aplicación de diferentes solventes. Además, por el uso de solventes específicos los BCP con composiciones diferentes pueden dar la misma morfología (Sakurai, Sakamoto, Shibayama, & Nomura, 1993; Zhao, 1992). El recocido posterior de las muestras puede cambiar aún más el grado de la separación de fases y la morfología (Drobny, 2014a).

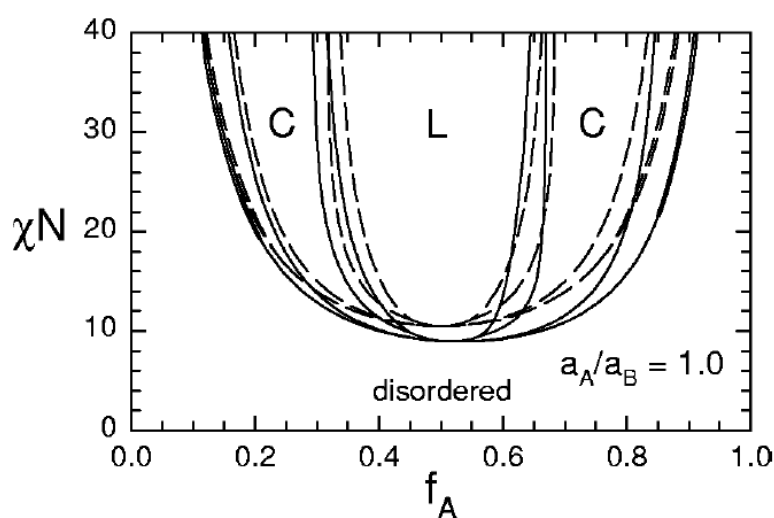


Figura 3.3. Diagramas de fase de copolímero dibloque AB (curvas discontinuas) superpuesto en el diagrama de fases de copolímero tribloque ABA simétrico. Símbolos: (L) lamelas y (C) cilindros (Matsen & Thompson, 1999).

La técnica de *simple cast* por mezclado en solución es la tecnología más antigua en la producción de películas poliméricas y fue desarrollada hace más de 100 años (Siemann, 2005). En la década del '50 se desarrollaron las primeras técnicas de extrusión de películas de polímeros termoplásticos convirtiéndose en el método de producción dominante dejando de lado la técnica de *simple cast* (Siemann, 2005). Actualmente, esta técnica es cada vez más atractiva para la producción de películas para diferentes aplicaciones. Las ventajas de esta tecnología incluyen una distribución uniforme del espesor, máxima pureza óptica y turbidez extremadamente baja (Siemann, 2005).

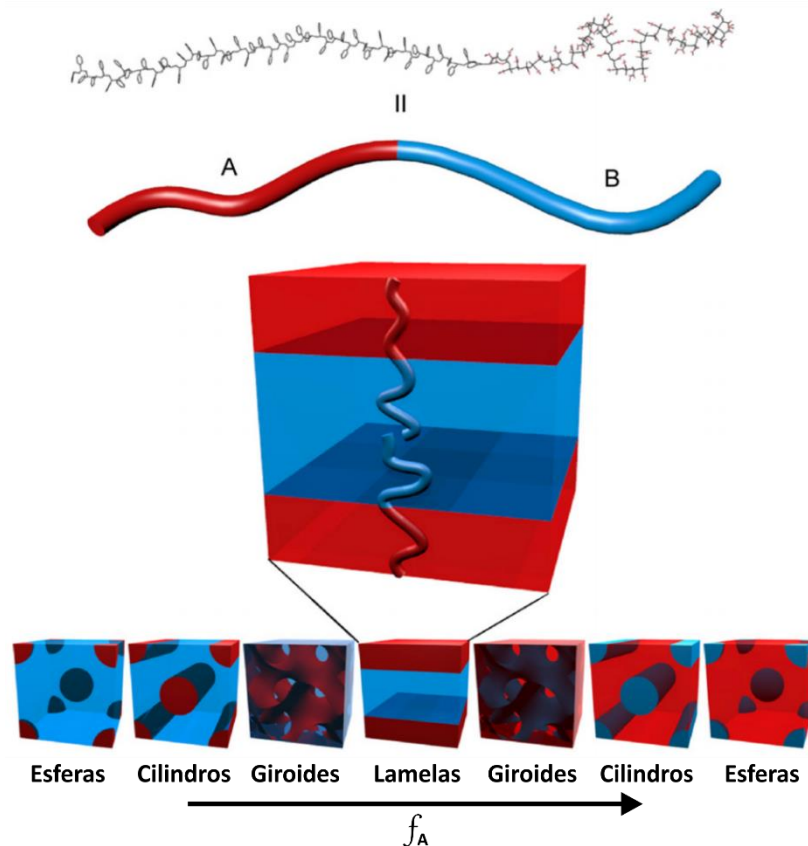


Figura 3.4. Esquema de fases de copolímero dibloque termodinámicamente estable. El copolímero dibloque AB representado en la parte superior, se presenta como una simple cadena de dos colores para simplificar. Las cadenas se auto organizan de tal manera que el contacto entre los bloques inmiscibles se minimiza, con la estructura determinada principalmente por las longitudes relativas de los dos bloques de polímero (f_A) (Darling, 2007).

Por otro lado, además del tipo de procesamiento se puede realizar un procesamiento adicional mediante la aplicación de algún campo externo como corte, térmico, eléctrico o magnético. En muchos casos, el segundo paso no es necesario pero se puede aplicar para lograr una determinada estructura. Los campos externos se pueden organizar en dos subgrupos: (a) campos que se aplican durante un período de tiempo particular, como el recocido térmico y (b) los campos que actúan en una dirección particular que generen un gradiente en el espacio como los de corte, eléctrico y magnético (Sarkar & Alexandridis, 2015). El interés por los copolímeros bloques (BCP) alineados se ha incrementado en las últimas décadas debido a sus potenciales aplicaciones en electrónica orgánica (Shinar,

2012; Lim et al., 2006), recubrimientos funcionales (Purcar et al., 2012), montaje dirigido por microelectrónica (Ruiz et al., 2008) y membranas (Phillip, O'Neill, Rodwogin, Hillmyer, & Cussler, 2010), entre otros. Se sabe que la orientación macroscópica de los BCP influye en sus propiedades (Ye et al., 2013). Desde los años 70', se ha estudiado el SBS altamente orientado debido a sus propiedades mecánicas anisotrópicas. En el caso de cilindros de PS empaquetados hexagonalmente en una matriz amorfa (PB, PI, entre otros) el módulo elástico en la dirección de los cilindros se incrementa hasta dos órdenes de magnitud respecto al módulo perpendicular en la dirección de la matriz (Arridge & Folkes, 1972). En la literatura se reportan varios estudios de copolímeros tribloque del tipo ABA, orientados globalmente tanto a grandes como a pequeñas deformaciones demostrando anisotropía en sus propiedades mecánicas (Albalak & Thomas, 1993; Honeker et al., 2000; Villar, Rueda, Ania, & Thomas, 2002). Sin embargo, es difícil lograr variaciones sistemáticas de manera cuantitativa en toda la extensión de la muestra orientada, especialmente en películas delgadas. Además, las propiedades mecánicas en películas delgadas son críticas para aplicaciones como membranas, (Yeo et al., 2012) pero estas propiedades no han sido exploradas para BCP, especialmente con respecto al impacto de la orientación macroscópica de los dominios (Ye et al., 2013).

Se ha reportado en la literatura copolímeros orientados macroscópicamente con morfologías cilíndricas o lamelares aplicando flujos de corte, entre otros (Folkes, Keller, & Scalisi, 1973; Keller, Pedemonte, & Willmouth, 1970; Odell & Keller, 1977). Además de la orientación producida a un copolímero en masa se puede citar la obtención de películas orientadas a partir de copolímeros en solución. Una de las técnicas más ampliamente utilizadas para la producción de películas orientadas macroscópicamente es la técnica de *roll-casting*, mediante la cual se obtiene una película orientada por evaporación del

solvente y aplicación de flujos de corte y extensionales (Albalak & Thomas, 1993, 1994). Esta metodología permite obtener películas orientadas con diferentes morfologías (lamelas, cilindros empaquetados hexagonalmente o esferas centradas en el cuerpo), de diferentes copolímeros en bloque, incluyendo copolímeros conteniendo bloques líquido-cristalinos y bloques semicristalinos (B.J. Dair, Avgeropoulos, Hadjichristidis, Capel, & Thomas, 2000).

3.3. ROLL-CASTING

La técnica de *roll-casting* fue desarrollada originalmente por Thomas y col. (MIT, USA) para orientar copolímeros bloque (Villar et al., 2002). Mediante esta técnica se ha logrado orientar copolímeros dibloque y tribloque tales como poli(estireno-*b*-butadieno) (SB), poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) y poli(estireno-*b*-isopreno-*b*-estireno) (SIS), con morfología hexagonal y lamelar, entre otros. El equipo de *roll-casting* consiste en dos rodillos que giran en sentido contrario a velocidades muy bajas dejando un espacio entre ellos por donde se alimenta la solución del copolímero, la cual es comprimida y forzada a pasar por este espacio (Figura 3.6). Con la cantidad adecuada de solución, ambos rodillos quedan cubiertos uniformemente. A medida que el solvente se va evaporando se produce la separación de fases y, con los efectos de corte y elongacionales, se obtiene una película orientada macroscópicamente. Para el caso de cilindros de poli(estireno) (PS) en una matriz amorfa como poli(butadieno) (PB) o poli(isopreno) PI, estos comienzan a alinearse en la dirección de flujo en un empaquetamiento hexagonal. Ambos rodillos tienen el mismo diámetro, uno está construido en acero inoxidable y el otro de Teflón®, lo que permite que

la película se forme, luego de una suficiente evaporación del solvente, sobre el rodillo de acero inoxidable debido a sus propiedades superficiales (Albalak & Thomas, 1994).

Para el desarrollo de esta tesis se empleó un equipo de *roll-casting* (Figura 3.5 y Figura 3.6) construido en conjunto con personal del IFISUR y CCT Bahía Blanca. Se trabajó con una configuración similar a la desarrollada por el grupo de Thomas y col. con uno de los rodillos construido en acero inoxidable 304 y el otro de Teflón®. Luego del análisis de estudios previos en el grupo se realizaron distintas modificaciones al equipo de *roll-casting* para mejorar su funcionamiento y en consecuencia el alineamiento de las películas obtenidas.

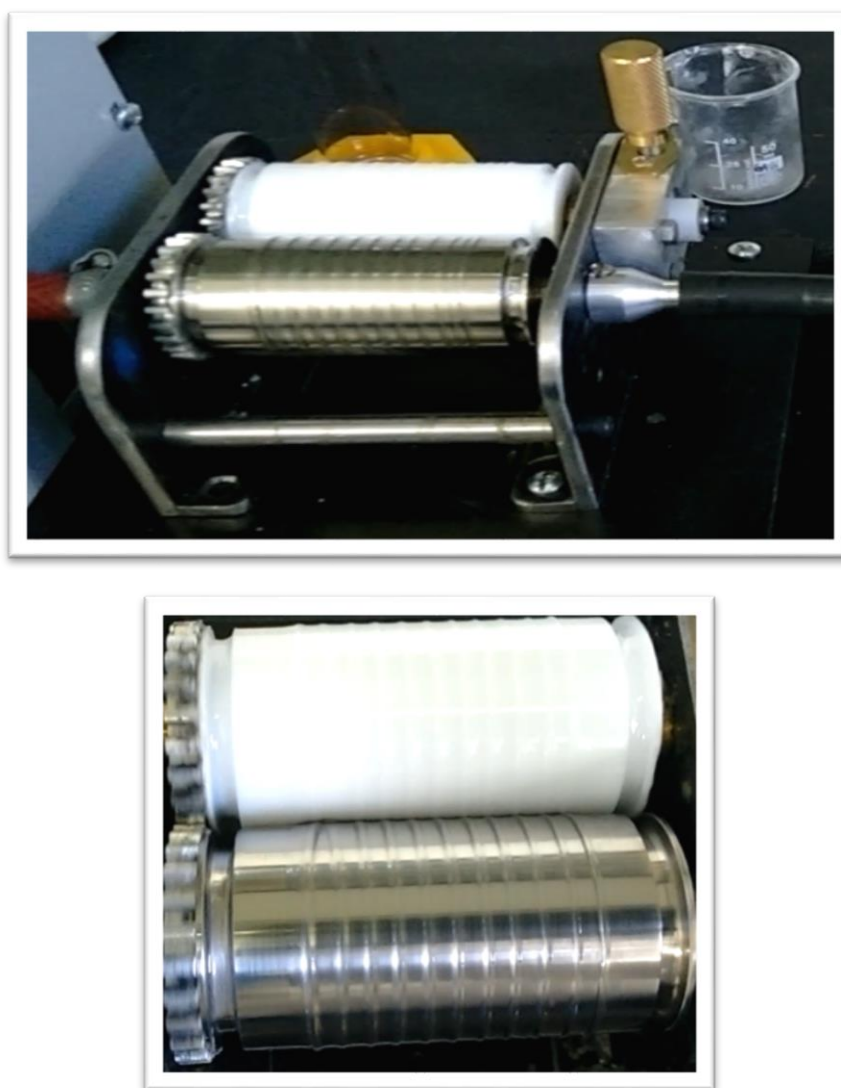


Figura 3.5. Equipo de *roll-casting* desarrollado para esta tesis.

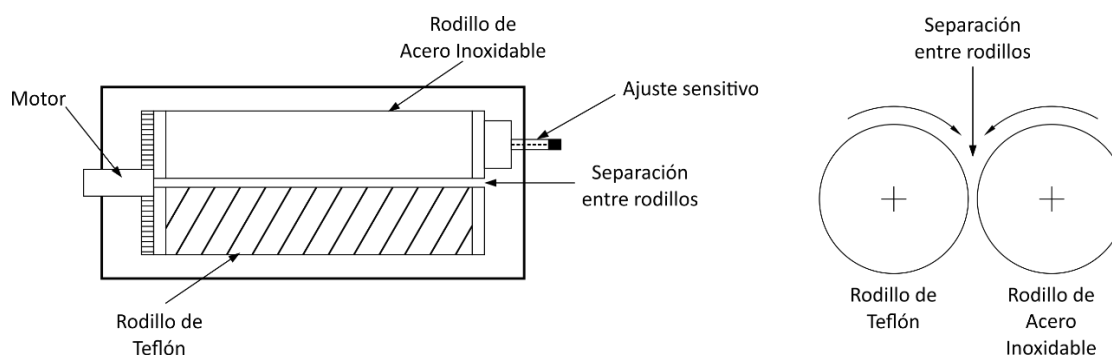


Figura 3.6. Esquema del equipo de *roll-casting*.

3.4. PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS Y ALINEAMIENTO

En el inicio de esta tesis se emplearon dos copolímeros tribloque de poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) comerciales, uno con un 28 %p/p de poliestireno (PS) con una masa molar promedio en peso (M_w) de 83.000 g/mol (Kraton 1102-D) y otro copolímero tribloque adquirido a Sigma-Aldrich con un 30 %p/p de PS y una masa molar promedio en peso (M_w) de 140.000 g/mol. Con estos dos copolímeros se realizaron los primeros estudios para seleccionar el más adecuado para la obtención de las películas. En cuanto al solvente empleado, se eligió cumeno al 98 % (isopropilbenceno) (Sigma-Aldrich) por ser no preferencial para el estireno y el butadieno, y por tener una baja presión de vapor lo que permitió una evaporación lenta durante el procesamiento. Para realizar las mezclas se empleó un poliestireno sintetizado previamente en el grupo con una masa molar promedio en peso de 20.000 g/mol y se seleccionó como matriz de trabajo el SBS de mayor peso molecular ya que este no sufrió degradación durante el secado y recocido en estufa debido a que tenía un antioxidante presente. En la tabla 3.1 se resume las formulaciones estudiadas y la nomenclatura empleada.

Tabla 3.1. Especificaciones de las películas obtenidas.

Nomenclatura	% de PS agregado	Método de Procesamiento
SBS ^a -SC0	0	<i>Simple cast</i>
SBS ^a -RC0	0	<i>Roll-cast</i>
SBS-SC0	0	<i>Simple cast</i>
SBS-RC0	0	<i>Roll-cast</i>
SBS-SC-G32	2	<i>Simple cast</i>
SBS-SC-G34	4	<i>Simple cast</i>
SBS-RC-G34	4	<i>Roll-cast</i>
SBS-SC-G35	5	<i>Simple cast</i>
SBS-SC-G36	6	<i>Simple cast</i>
SBS-RC-G36	6	<i>Roll-cast</i>
SBS-SC-G37	7	<i>Simple cast</i>
SBS-SC-G38	8	<i>Simple cast</i>
SBS-RC-G38	8	<i>Roll-cast</i>
SBS-SC-G39	9	<i>Simple cast</i>
SBS-RC-G39	9	<i>Roll-cast</i>
SBS-SC-G40	10	<i>Simple cast</i>
SBS-RC-G40	10	<i>Roll-cast</i>
SBS-SC-G42	12	<i>Simple cast</i>
SBS-RC-G42	12	<i>Roll-cast</i>
SBS-SC-G44	14	<i>Simple cast</i>
SBS-RC-G44	14	<i>Roll-cast</i>

^a Corresponde a muestras a base del SBS Kraton 1102-D

Para preparar las películas orientadas, la velocidad de rotación y el rango de separación entre rodillos se establecieron en valores de 15 rpm y 200 a 600 μm , respectivamente. Las películas más gruesas se prepararon aumentando la separación entre rodillos y agregando solución más de una vez. Se usó una solución al 30 %p/v para el copolímero de menor peso molecular y de 25 %p/v para el de mayor peso molecular. La concentración se eligió teniendo en cuenta trabajos previos (Villar et al., 2002), el peso molecular y la viscosidad de la solución. Las concentraciones de polímero más elevadas tardan más en prepararse y están más cerca de la transición orden-desorden de la solución (ODT) (Honeker et al., 2000). Las concentraciones de polímero más bajas requieren ajustes de separación de rodillos más pequeños para evitar la pérdida de solución entre la separación de los mismos (Honeker et al., 2000). Para la obtención de las mezclas con PS, a la solución de 25 %p/v del copolímero se le añadieron distintos porcentajes de PS. Se preparó por un lado la solución de SBS y por otro lado una solución de PS con el mismo solvente. Ambas soluciones se mezclaron con un agitador magnético. Una vez obtenida la solución de mezcla deseada, se la introdujo en la región de separación de los rodillos, de modo que ambos rodillos se recubrieran uniformemente; luego se colocó una caja sobre el equipo de *roll-casting* para generar una evaporación lenta del solvente. La película resultante se dejó reposar durante la noche en el rodillo de acero inoxidable antes de retirarla. Una vez retirada del rodillo, se colocó la película entre placas de Teflón® y se llevó a una estufa de vacío a 60 °C durante una semana y posteriormente a 100 °C durante otra semana. Mediante el secado y el recocido de la película se eliminan tanto el solvente remanente como también el estrés residual, aumentando el grado de orientación macroscópico (Albalak & Thomas, 1994). La película se mantuvo entre placas de Teflón® para facilitar la relajación del material. En la Figura 3.7 se muestra una representación esquemática de la película orientada obtenida

sin agregado de PS. Además de las películas obtenidas mediante la técnica de *roll-casting*, también se obtuvieron películas por *simple cast* para comparar la influencia de la orientación sobre las propiedades finales.

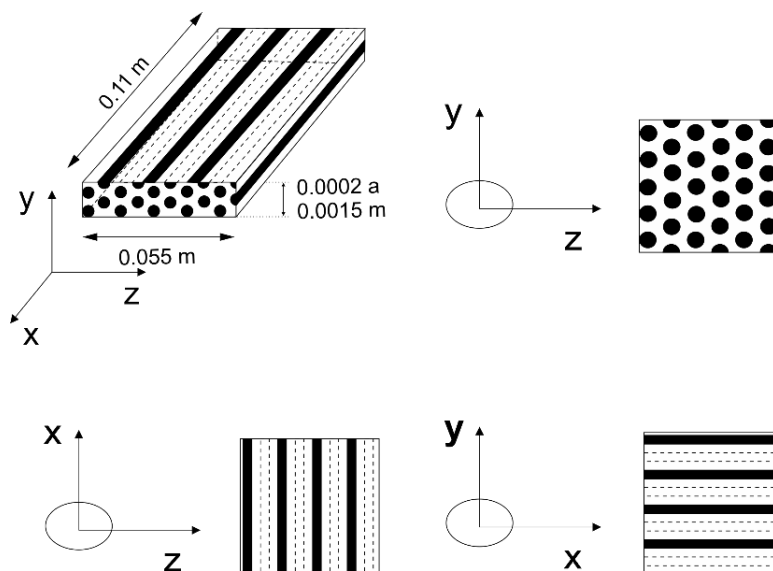


Figura 3.7. Representación esquemática de cilindros de PS empaquetados hexagonalmente en una matriz de PB, en el film obtenido por *roll-casting*.

3.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

Las películas obtenidas fueron caracterizadas por diferentes técnicas. Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Dispersión de Rayos X a Bajo Ángulo (SAXS) se corroboró la morfología. Estos ensayos fueron complementados con medidas de propiedades reológicas con un reómetro rotacional donde se obtuvieron los módulos elástico y viscoso y de propiedades mecánicas de tracción donde se obtuvo el módulo de Young de las películas a temperatura ambiente. Por otra parte, se estudió la estabilidad térmica y la influencia del agregado de PS mediante Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

3.5.1. Morfológica

Las micrografías TEM de las muestras alineadas sin carga fueron obtenidas a través de una colaboración con el grupo de investigación de la Dra. María do Carmo Gonçalves del Instituto de Química de la Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – Brasil, utilizando un Microscopio Electrónico de Trasmisión (TEM) JEOL 100 CX (ORIGEN) a 100 kV. Se realizaron cortes ultrafinos de aproximadamente 40 nm con un criomicrotomo Riechert-Jung FC 4E usando una cuchilla de diamante a -130 °C y posteriormente se tiñeron los cortes con tetróxido de osmio (OsO_4) para mejorar el contraste de los bloques. Dado que el OsO_4 reacciona selectivamente con los dobles enlaces del polibutadieno (PB), los dominios de PB teñidos dispersarán fuertemente a los electrones. Por lo tanto, las regiones oscuras en las micrografías TEM se pueden identificar como dominios de PB.

Para corroborar la morfología y orientación de las películas se realizaron ensayos de Dispersión de Rayos X a Bajo Ángulo (SAXS), ya que mediante esta técnica es posible determinar la estructura de copolímeros bloques a partir de los valores del factor de estructura (q) a los máximos de intensidad. El análisis del factor de estructura es función del vector de onda que permite identificar la estructura cristalina del sistema. Por ejemplo, para lamelas, fases hexagonales y estructuras cúbicas centradas en el cuerpo (BCC), el factor de estructura puede presentar máximos de intensidad en ciertos valores particulares: $q_{\text{máx}}$, $2q_{\text{máx}}$, $3q_{\text{máx}}$, $4q_{\text{máx}}$... para lamelas, $q_{\text{máx}}$, $\sqrt{3}q_{\text{máx}}$, $\sqrt{4}q_{\text{máx}}$, $\sqrt{7}q_{\text{máx}}$, $\sqrt{9}q_{\text{máx}}$... para cilindros y $q_{\text{máx}}$, $\sqrt{2}q_{\text{máx}}$, $\sqrt{3}q_{\text{máx}}$, $\sqrt{4}q_{\text{máx}}$, $\sqrt{5}q_{\text{máx}}$, para morfologías esféricas, donde $q_{\text{máx}}$ es el vector de onda correspondiente al máximo de intensidad del factor de estructura (Roh, Koh, Chi, Shul, & Kim, 2011). Los ensayos SAXS de las películas de copolímeros de distinto peso molecular sin carga se realizaron en una cámara Kratky con ánodo de cobre y detector unidimensional. Se registraron las distribuciones de intensidad versus el ángulo

2θ con la dirección del haz perpendicular al plano x - y (Figura 3.7). Las muestras de 5 x 1 cm se fijaron en un portamuestras y el haz incidente fue perpendicular a la dirección de flujo. Para las películas obtenidas de las mezclas de SBS con PS, los ensayos se realizaron en el laboratorio SAXS del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA). El sistema de dispersión de Rayos X a bajo ángulo del INIFTA cuenta con incidencia normal y rasante, empleando un equipo modelo Xeuss motorizado con detector Pilatus 100K y módulo GISAXS y XRR (Francia) con detector bidimensional. Se analizaron muestras de 1 x 1 cm con el haz perpendicular a la dirección de flujo y en los casos que el espesor de la muestra lo permitió, se trabajó con el haz incidente paralelo al espesor de la muestra. Mediante este equipo se obtuvieron los patrones 2D que fueron posteriormente convertidos a perfiles unidimensionales para el análisis de la microestructura. Para los perfiles unidimensionales de las muestras sin alinear se empleó un software de análisis (Scatter). Scatter es un programa destinado a analizar datos de dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) y dispersión de neutrones de pequeño ángulo (SANS), utilizando un modelo teórico de la estructura sometida a prueba y/o realizando un ajuste adaptativo de la curva de dispersión obtenida después de la reducción de los datos 2D sin procesar. Con este software se obtuvieron curvas de ajuste para los datos 1D de acuerdo al modelo seleccionado (cilindros homogéneos hexagonales) de las muestras sin alinear. Con las ecuaciones 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4 para partículas cilíndricas empaquetadas hexagonalmente, se calculó la distancia entre planos (a), distancia entre dominios (d), fracción volumétrica teórica de los cilindros (Φ_{teor}) (Hashimoto, Kawamura, Harada, & Tanaka, 1994), fracción volumétrica experimental (Φ_{exp}) y el radio de los cilindros (R_c) empleando el software Scatter (Figura 3.8).

$$a = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad (3.1)$$

$$d = \sqrt{\frac{4}{3}} \cdot a \quad (3.2)$$

$$\Phi_{teor} = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}}\right) \cdot \left(\frac{R_c}{d}\right)^2 \quad (3.3)$$

$$\Phi_{exp} = \frac{\frac{w_{PS}}{\rho_{PS}}}{\frac{w_{PS}}{\rho_{PS}} + \frac{(1-w_{PS})}{\rho_{PB}}} \quad (3.4)$$

Donde w_{PS} representa la fracción en peso de PS, w_{PB} fracción en peso de PB, ρ_{PS} la densidad del PS (0,969 g/cm³) y ρ_{PB} la densidad del PB (0,826 g/cm³).

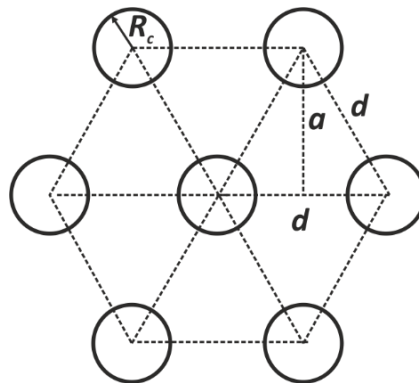


Figura 3.8. Representación esquemática de cilindros de PS empaquetados hexagonalmente y parámetros característicos.

3.5.2. Reológica

Se realizaron ensayos reológicos sobre los copolímeros tribloque orientados con el fin de cuantificar la anisotropía del material. Para ello se midieron los módulos dinámicos de las muestras en un reómetro rotacional AR-G2 de TA Instruments, en ensayos de corte oscilatorio de pequeña amplitud empleando platos paralelos de 25 mm de diámetro. Los

ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente sin atmósfera de nitrógeno. Se realizaron barridos de tensión entre 10 y 100 Pa a una frecuencia de 1 s^{-1} , y barridos de frecuencia entre 0,04 y 100 s^{-1} con una tensión de 20 Pa, determinada previamente en el rango viscoelástico lineal en barridos de tensión.

Se ensayaron películas de los dos copolímeros comerciales de distinto peso molecular, obtenidas *por roll-casting* y *simple cast*. Para ello se trabajó con una configuración especial teniendo en cuenta la anisotropía de las películas obtenidas por *roll-casting*. En lugar de una pastilla de 25 mm de diámetro se utilizaron 6 recortes de los films obtenidos de 4 x 4 mm distribuidos en forma hexagonal como se esquematiza en la Figura 3.9. Se utilizaron estos recortes en las dos direcciones, perpendicular y paralela a la dirección de los cilindros de PS, (alineados por *roll-casting*) y se realizaron barridos de tensión y frecuencia para obtener la variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') con respecto a las dos direcciones. De la misma forma se trabajó con las muestras obtenidas por *simple cast* (isotrópicas).

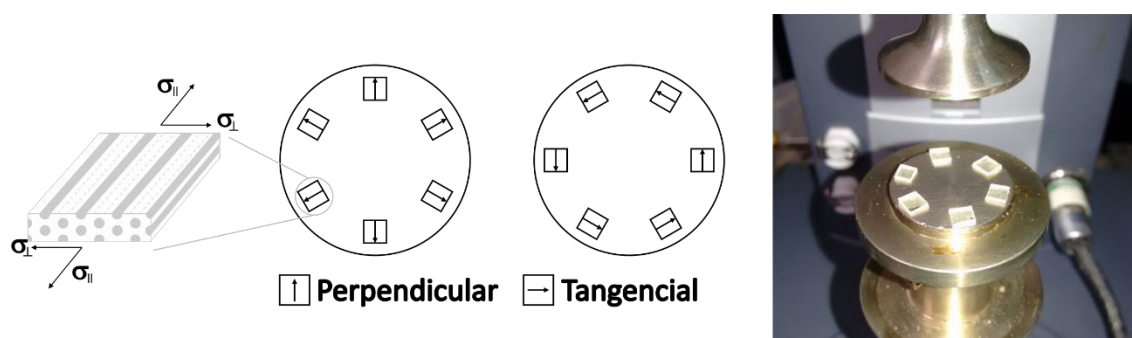


Figura 3.9. Esquema representativo y fotografía de las muestras utilizadas en ensayos reológicos.

3.5.3. Térmica

La estabilidad térmica de las películas se determinó usando una Balanza Termogravimétrica (TGA) Discovery TGA de TA Instruments. El calentamiento se llevó a cabo desde 25 a 700

°C bajo atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las temperaturas de transición vítrea se determinaron por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en un calorímetro Discovery DSC de TA Instruments. Los ensayos se realizaron en atmósfera de nitrógeno y se utilizaron aproximadamente 10 mg de muestra con un barrido de temperatura desde -86 a 140 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Primero se realizó un calentamiento para borrar la historia térmica del material, luego una rampa de enfriamiento a 10 °C/min y posteriormente un segundo calentamiento a la misma velocidad. Los resultados presentados corresponden a las temperaturas obtenidas en el segundo calentamiento.

3.5.4. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de tracción se midieron en una máquina de ensayos universales Instron 3369. Las muestras ensayadas se cortaron con guillotina escalando las dimensiones de acuerdo al tamaño de las muestras, según norma ASTM D882-02 (longitud: 3 cm, ancho: 0,5 cm y espesor: 0,12 - 0,70 cm). Las probetas fueron cortadas de forma perpendicular y paralela a la dirección de flujo. El comportamiento de la curva tensión-deformación se obtuvo en ambas direcciones, paralelo y perpendicular al eje de los cilindros de PS, utilizando una velocidad de deformación de 10 mm/min. Se ensayaron al menos dos muestras para cada dirección. Solo se discutirán los resultados de los módulos de Young paralelo y perpendicular (E_0 y E_{90}) y su relación (E_0/E_{90}) que dan información del grado de orientación macroscópica del material.

3.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.6.1. Películas alineadas

3.6.1.1. Caracterización morfológica

Las micrografías TEM de los cortes obtenidos de las películas de SBS^a-SC0 y SBS^a-RC0 se muestran en la Figura 3.10. Las regiones oscuras corresponden a la fase PB teñida selectivamente con OsO₄ y las regiones claras están asociadas con los dominios de PS. Las películas de SBS exhibieron una morfología de cilindros empaquetados hexagonalmente lo cual corresponde de acuerdo al porcentaje de PS en el copolímero. En la Figura 3.10.a se observa una estructura de nanodominios de PS segregados en la fase mayoritaria de PB, en la que los cilindros de PS están orientados paralelos entre sí en algunas regiones y en otras la orientación de los cilindros es normal a la superficie de la muestra. Globalmente no se encontró orientación preferencial de los cilindros de PS en la muestra de SBS^a-SC0, lo que corresponde a una muestra isotrópica debido al método de obtención empleado. En la Figura 3.10.b, se presenta una micrografía de un SBS orientado por *roll-casting* donde se puede observar los cilindros de PS orientados paralelos entre sí en dirección al flujo de corte aplicado y en la Figura 3.10.c se presenta una micrografía correspondiente a un corte en la dirección perpendicular al flujo evidenciándose el empaquetamiento hexagonal de los cilindros de PS.

Los espectros SAXS 1D correspondientes a la cámara Kratky de las matrices orientadas se presentan en la Figura 3.11 donde se graficó el logaritmo de la intensidad versus el vector de dispersión normalizado ($q/q_{\text{máx}}$). Para un sistema hexagonal bien ordenado con múltiples picos de difracción, la distancia entre dominios está dada por $(4/3)^{1/2} \cdot (2\pi/q_{\text{máx}})$ donde $q_{\text{máx}}$ corresponde al valor de la posición del primer pico de dispersión (C. Wang,

2001; Yu et al., 1999). Con los valores obtenidos se determinó la distancia entre cilindros de PS adyacentes siendo de 30,0 nm para la muestra SBS^a-RC0 con un valor de $q_{\text{máx}} = 0,24202 \text{ nm}^{-1}$. Yu et al., (1999) reportaron los mismos valores para esta misma matriz, y una distancia entre cilindros de 36,7 nm para la muestra SBS-RC0 con un valor de $q_{\text{máx}} = 0,19753 \text{ nm}^{-1}$. La distancia entre dominios entre ambas muestras se ve incrementada debido al aumento del peso molecular del copolímero empleado. Para ambas muestras alineadas (SBS^a-RC y SBS-RC) se puede observar que la relación de las posiciones de los picos de intensidad es 1: $\sqrt{3}$: $\sqrt{7}$ para los tres picos sucesivos, esta secuencia de reflexión está en buen acuerdo con el empaquetamiento hexagonal de cilindros (hpc) observados en las micrografías TEM. Además, el pico de Bragg correspondiente a la posición relativa de $\sqrt{7}$ es típico de arreglos hexagonales de cilindros (C. Wang, 2001). La ausencia del pico en $\sqrt{4}$ esperado, predicho por distintas teorías podría deberse a que una pequeña inclinación de la muestra lo cual puede producir grandes diferencias en la intensidad de las reflexiones en algunos q , incluyendo incluso la desaparición de algunas reflexiones (Villar et al., 2002). También podría deberse a que el factor de forma para la dispersión de cilindros tiene un mínimo en la región y el pico no se detecte (Loo, Register, Ryan, & Dee, 2001). Otra explicación posible es que las condiciones para un perfecto equilibrio en la formación de microestructuras son difíciles de lograr para películas de espesor considerable ($\sim 0,6 \text{ mm}$), aun controlando cuidadosamente la evaporación del solvente (C. Wang, 2001). Para las muestras obtenidas por simple cast, no se observó orden de largo alcance (Figura 3.11).

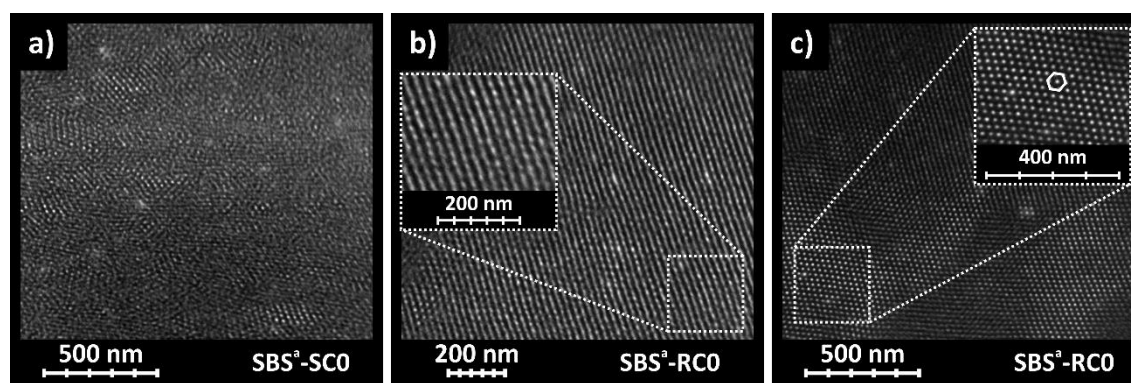


Figura 3.10. Micrografías TEM de: a) SBSa-SC0, b) SBSa-RC0 corte con dirección paralela al flujo de corte y c) SBSa-RC0 corte con dirección perpendicular al flujo de corte.

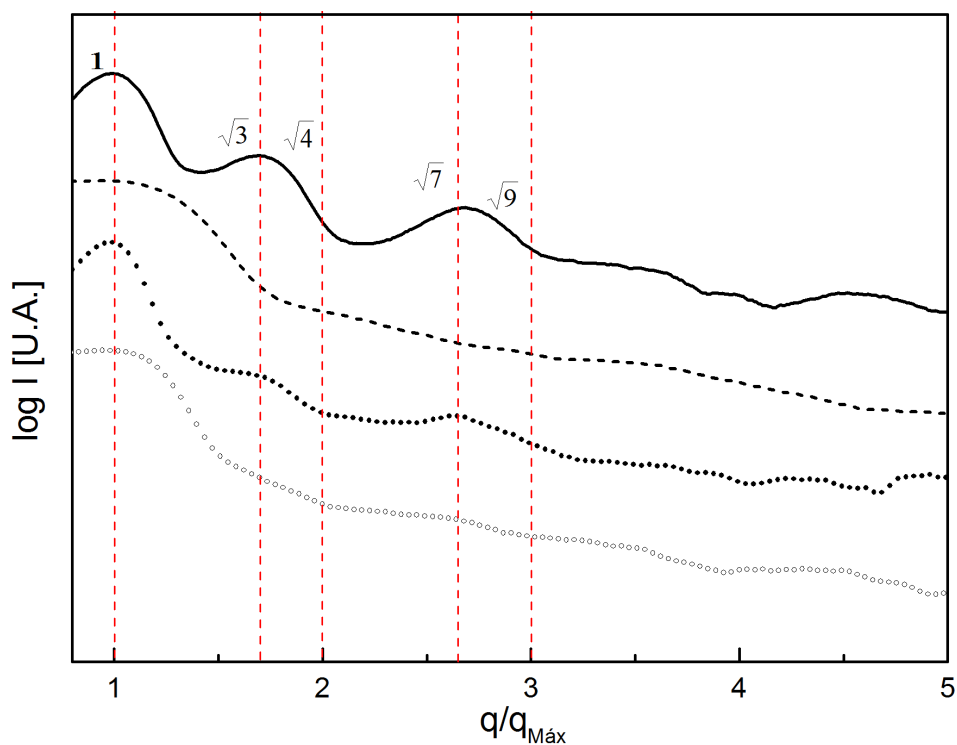


Figura 3.11. Patrones SAXS 1D de la cámara Kratky. Distribución del logaritmo de la intensidad en función del vector de dispersión normalizado. Las curvas fueron desplazadas verticalmente para mayor claridad. Símbolos: (○○○) SBS^a-SC0, (●●●) SBS^a-RC0, (---) SBS-SC0 y (—) SBS-RC0.

3.6.1.2. Ensayos reológicos

Las películas alineadas de los dos copolímeros tribloque de distinto peso molecular se ensayaron a temperatura ambiente para determinar cómo afecta la orientación a los

módulos elástico y viscoso. En la Figura 3.12 se presentan los resultados de los módulos elástico y viscoso en función de la tensión y de la frecuencia correspondiente a la muestra SBS^a-SC0 en ambas direcciones. Por tratarse de una muestra obtenida por *simple cast* no se observaron diferencias en los valores de módulo. Tanto G' como G'' son prácticamente constantes para todo el rango de tensión/frecuencia ensayados. Por ello, se puede concluir que las muestras obtenidas por simple cast son macroscópicamente isotrópicas.

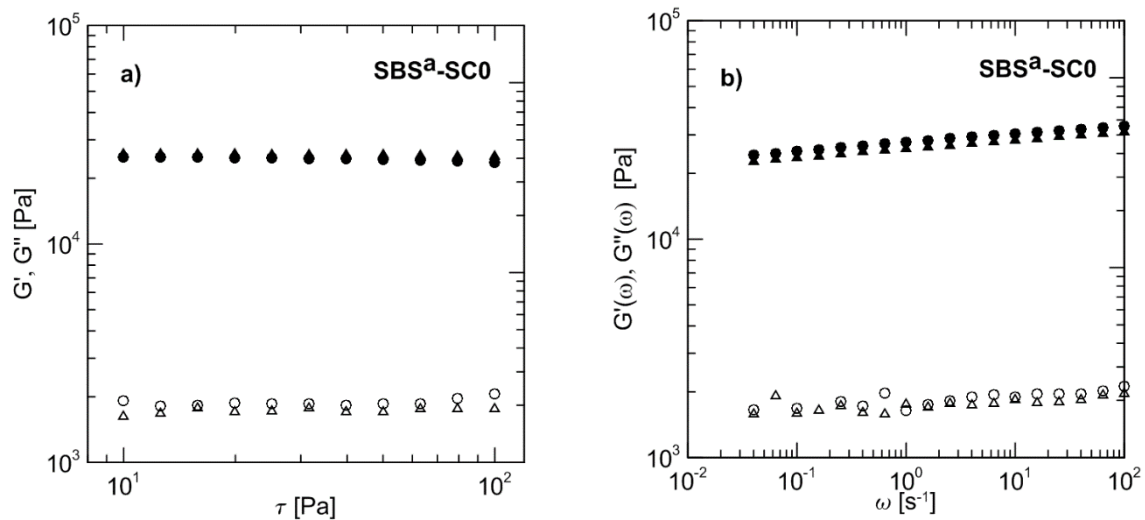


Figura 3.12. Módulos elástico y viscoso medidos a temperatura ambiente correspondientes a la muestra SBS^a-SC0 en dos direcciones, tangencial y perpendicular. **a)** en función de la tensión (τ) y **b)** en función de la frecuencia (ω). Símbolos: (●) $G'_{||}$, (▲) G'_{\perp} , (○) $G''_{||}$, (△) G''_{\perp} .

En la Figura 3.13 se presentan los barridos de tensión y frecuencia para la muestra SBS^a-RC0 (SBS de menor peso molecular orientado por *roll-casting*). Comparando los valores de G' y G'' medidos en ambas direcciones, perpendicular y tangencial (Figura 3.9), puede observarse una notoria diferencia en el valor de los módulos dependiendo de la orientación. G' y G'' para la orientación tangencial es casi 4 veces mayor a los valores correspondientes a los medidos en la dirección perpendicular.

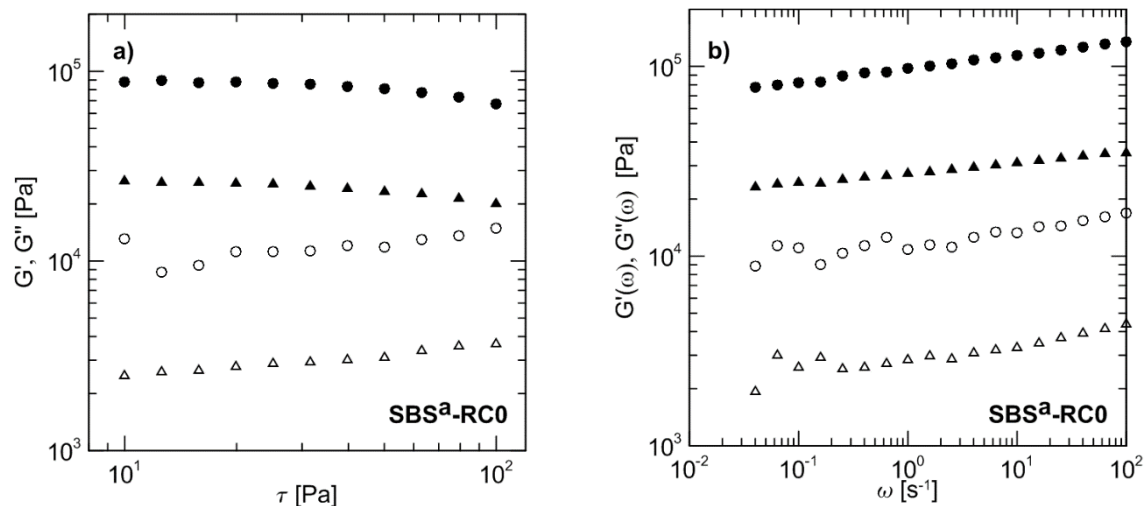


Figura 3.13. Módulos elástico y viscoso medidos a temperatura ambiente correspondientes a la muestra SBS^a-RC0 en dos direcciones, tangencial y perpendicular. **a)** en función de la tensión (τ) y **b)** en función de la frecuencia (ω). Símbolos: (●) $G'_{||}$, (▲) G'_{\perp} , (○) $G''_{||}$, (△) G''_{\perp} .

En relación a las mediciones de G' de la muestra SBS-SC0 (Figura 3.14) los valores de los módulos, medidos en dirección tangencial y perpendicular, se mantuvieron prácticamente igual con mínimas diferencias en el límite de alta frecuencia. Para las mediciones de G'' , se observa una mayor diferencia entre ambas orientaciones tanto en el barrido de deformación como en barrido de tensión. Finalmente, en la Figura 3.15 se presentan los valores de G' y G'' para el SBS de mayor peso molecular orientado por *roll-casting* (equivalentes a la Figura 3.13). Nuevamente se observan diferencias en los módulos G' y G'' de las muestras orientadas siendo mayores los valores de los módulos para las muestras ensayadas en la orientación tangencial pero para esta muestra las diferencia en los valores de los módulos es menor a la encontrada para las muestras obtenidas por *simple cast* (Figura 3.13). Las mediciones de G' tienen la misma tendencia para ambos pesos moleculares salvo que en este caso el valor solo disminuye a la mitad entre una orientación y la otra. Respecto a los valores de G'' , los mismos presentaron un mayor ruido por lo que no es posible establecer una relación clara de su dependencia con la orientación.

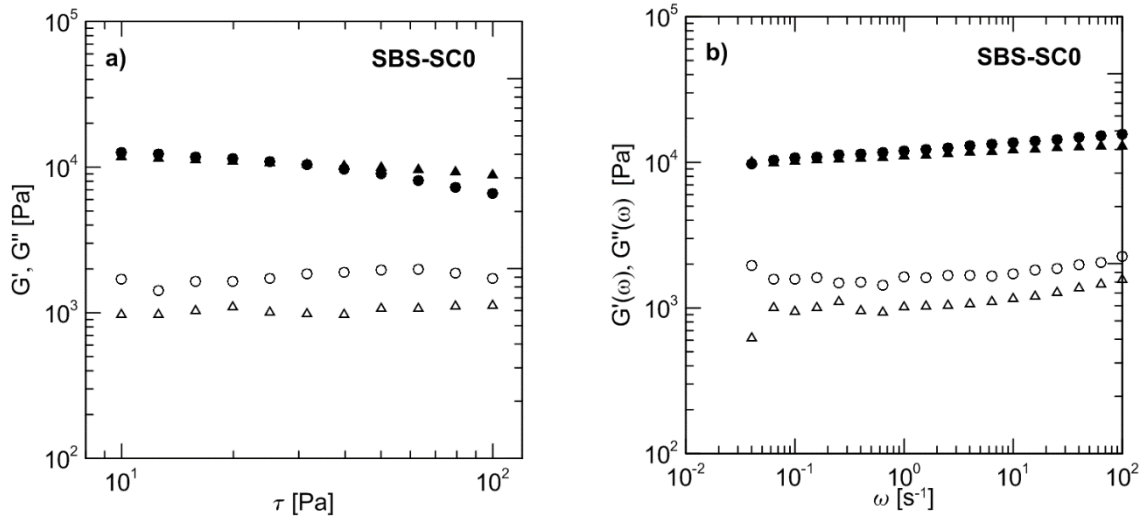


Figura 3.14. Módulos elástico y viscoso medidos a temperatura ambiente correspondientes a la muestra SBS-SC0 en dos direcciones, tangencial y perpendicular. **a)** en función de la tensión (τ) y **b)** en función de la frecuencia (ω). Símbolos: (●) $G'_{||}$, (▲) G'_{\perp} , (○) $G''_{||}$, (△) G''_{\perp} .

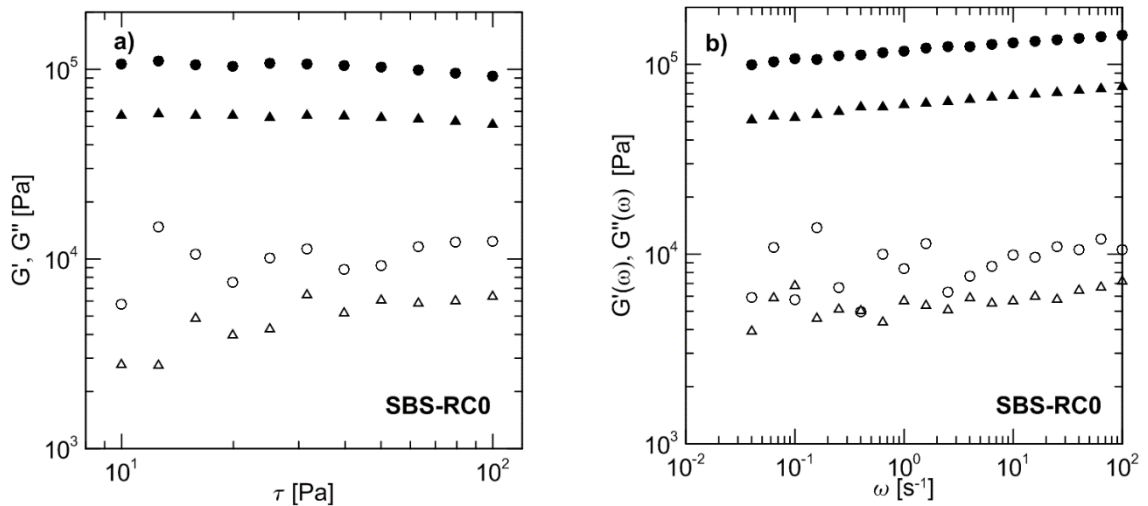


Figura 3.15. Módulos elástico y viscoso medidos a temperatura ambiente correspondientes a la muestra SBS-RC0 en dos direcciones, tangencial y perpendicular. **a)** en función de la tensión (τ) y **b)** en función de la frecuencia (ω). Símbolos: (●) $G'_{||}$, (▲) G'_{\perp} , (○) $G''_{||}$, (△) G''_{\perp} .

3.6.1.3. Térmicas

En la Tabla 3.2 se presentan las temperaturas de degradación al 50 % ($T_{d50\%}$) y las temperaturas de transición vítrea (T_g). De los valores obtenidos no se observan variaciones significativas en las temperaturas calculadas lo cual indica que la técnica de *roll-casting* no

afecta la estabilidad térmica de las películas. Las figuras con las curvas de los ensayos de propiedades térmicas se presentan junto con los resultados de las caracterizaciones de las películas a base de las mezclas de SBS-PS utilizándolas como referencia.

Tabla 3.2. Temperatura de transición vítrea del bloque de PS y de degradación del copolímero (SBS).

Nomenclatura	T_g [°C]	$T_{d_{50\%}}$ [°C]
SBS ^a -SCO	90,2	446,0
SBS ^a -RCO	91,6	445,9
SBS-SCO	92,6	451,5
SBS-RCO	91,9	452,2

3.6.1.4. Propiedades mecánicas

En la Figura 3.16 se presentan curvas típicas de tensión-deformación de las películas obtenidas por *simple cast* y *roll-cast* (orientadas). La Figura 3.16.a muestra los resultados hasta 900 % de deformación y la Figura 3.16.b es una ampliación de la región de deformación entre 0 – 100 %. Cuando se deforma la muestra SBS-RCO en la dirección de los cilindros de PS, el punto de fluencia ocurre a aproximadamente 4 % de deformación y 5,6 MPa, acompañado por la formación de un “cuello” distintivo, una caída en la curva y la propagación del “cuello” a una tensión constante. El “cuello” (fenómeno de “*necking*”) es característico de dominios de PS continuos y se ha observado que ocurre en muestras orientadas con morfologías de cilindros o lamelas cuando se estira la muestra en la dirección paralela a los cilindros o paralela a las capas de lamelas (Benita J. Dair et al., 1999). También ocurre en muestras isotrópicas de morfologías bicontinuas como la giroide (B. J.

Dair, Avgeropoulos, Hadjichristidis, & Thomas, 2000). Como se observa en la curva tensión-deformación, la muestra isotrópica posee un comportamiento intermedio entre la muestra deformada en dirección paralela a la dirección de flujo y la muestra deformada en dirección transversal, lo que indica que la dirección paralela es la más resistente a la deformación y la dirección transversal la más fácil de deformar. Los valores del módulo de Young en ambas direcciones (E_0 y E_{90}) se presentan junto con los resultados de los ensayos de las películas a base de mezclas de SBS-PS en la Tabla 3.6.

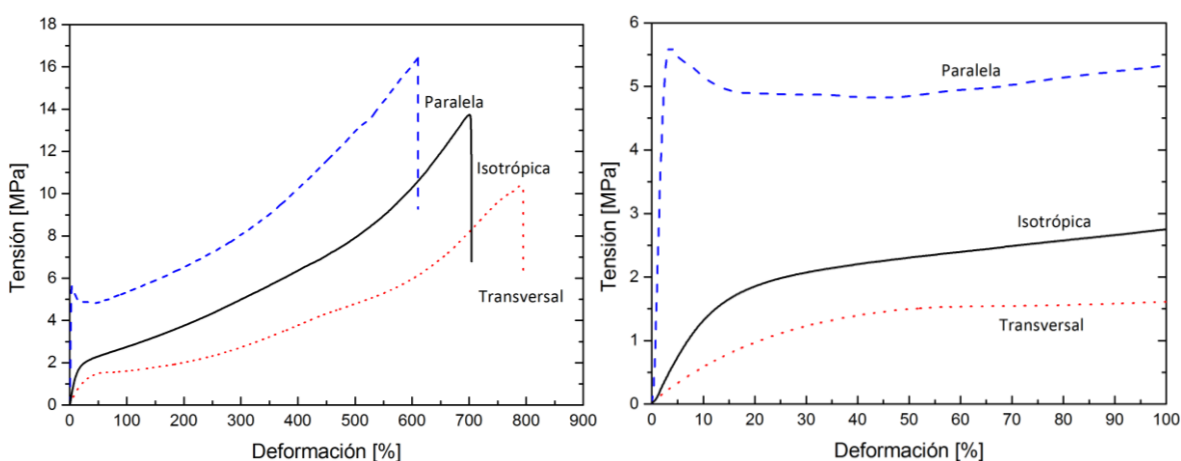
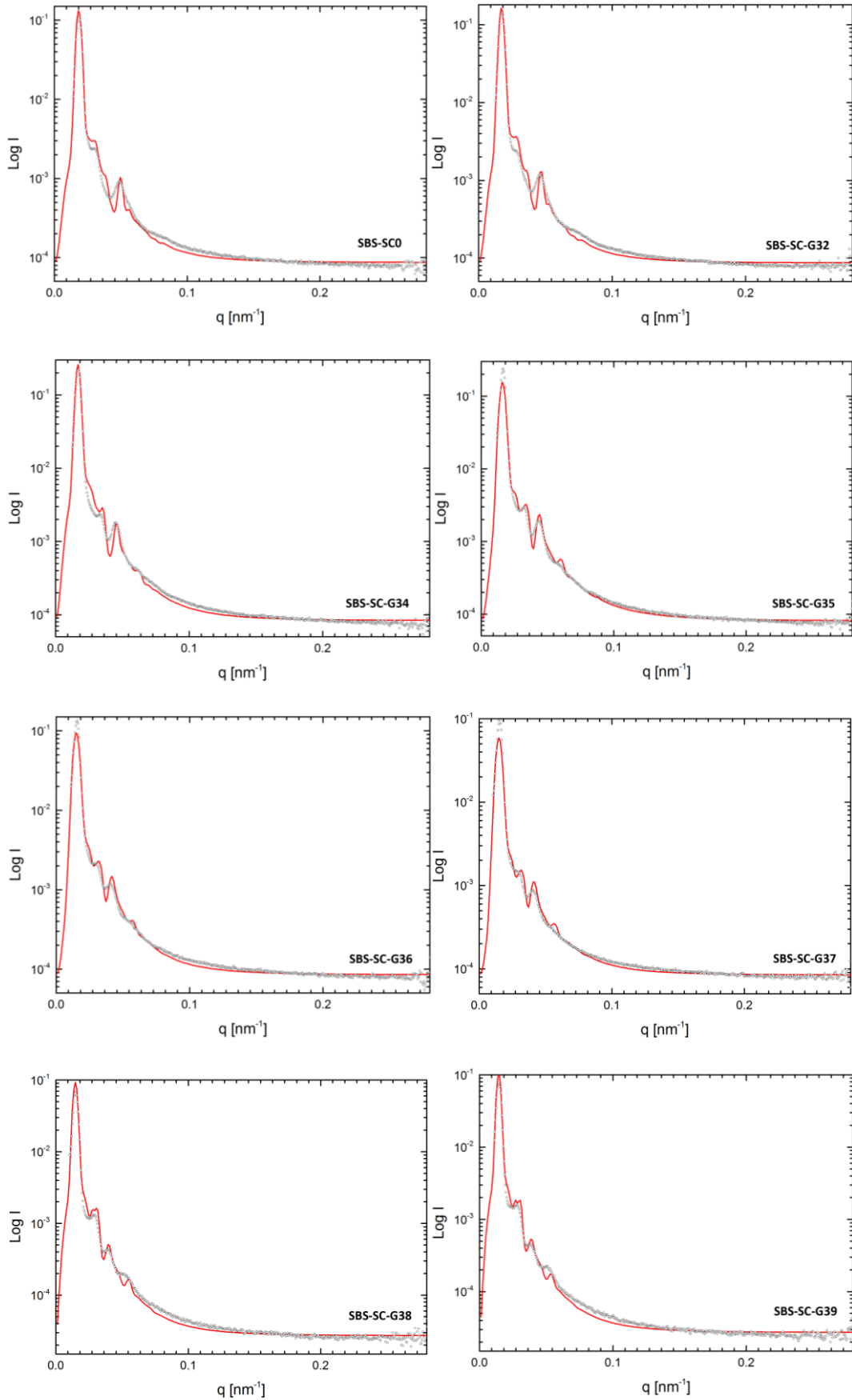


Figura 3.16. Curvas tensión-deformación de las películas SBS-SCO y SBS-RCO: **a)** hasta 900 % de deformación y **b)** ampliación de las curvas anteriores en el rango 0 – 100 %.

3.6.2. Películas alineadas a base de mezclas de SBS-PS

3.6.2.1. Caracterización morfológica

En la Figura 3.17 se presentan los perfiles individuales 1D obtenidos a partir de los patrones 2D de todas las películas obtenidas sin orientar a partir de la mezcla de SBS-PS. Cada curva individual se analizó con el software Scatter y se graficó la curva de ajuste.



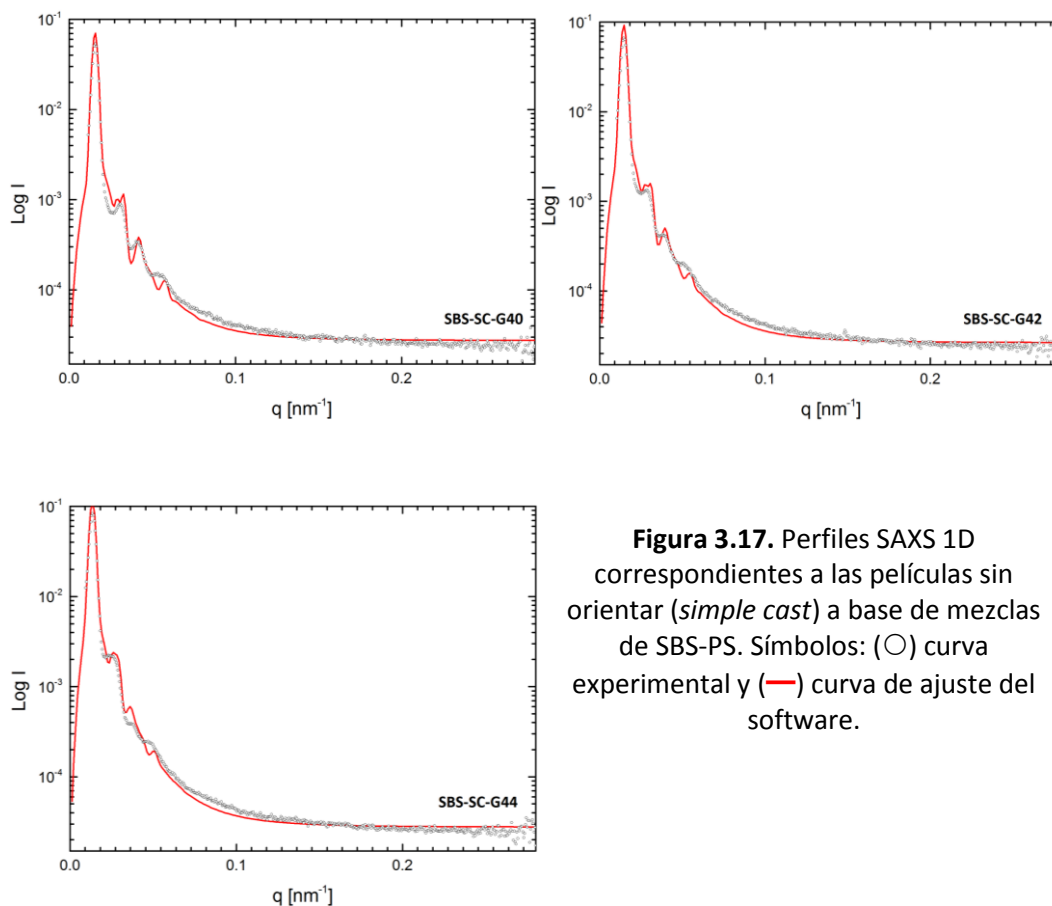


Figura 3.17. Perfiles SAXS 1D correspondientes a las películas sin orientar (*simple cast*) a base de mezclas de SBS-PS. Símbolos: (○) curva experimental y (—) curva de ajuste del software.

De las curvas de la Figura 3.17 se puede observar que el modelo utilizado para ajustar las curvas de SAXS experimentales representa adecuadamente los datos. Se puede observar una variación en el ajuste a partir del agregado de 8 %p/p de PS (SBS-SC-G38), teniendo la mayor diferencia en la muestra SBS-SC-G40. En esta última muestra también se produce un quiebre en la tendencia al aumento de la distancia entre dominios, la cual comienza a aumentar nuevamente a partir de este punto (Tabla 3.3). Los parámetros calculados con las ecuaciones 3.1 a 3.4 y los extraídos de los datos de SAXS analizados con el software se presentan en la Tabla 3.3. Para el análisis de estos datos se realizaron las gráficas de comparación de la Figura 3.18.

Tabla 3.3. Parámetros obtenidos de las curvas SAXS de las películas sin orientar a base de mezclas de SBS-PS.

Muestra	PS agregado (%p/p)	PS total (%p/p)	$q_{\text{máx}}$ [nm ⁻¹]	a [nm]	d [nm]	Φ_{teor}	Φ_{exp}	R_c [nm]
SBS-SC0	0	30	0,1894	33,2	38,3	0,34	0,27	11,7
SBS-SC-G32	2	32	0,1783	35,2	40,7	0,34	0,29	12,4
SBS-SC-G34	4	34	0,1753	35,8	41,4	0,39	0,31	13,6
SBS-SC-G35	5	35	0,1691	37,1	42,9	0,39	0,31	14,0
SBS-SC-G36	6	36	0,1616	38,9	44,9	0,40	0,32	14,9
SBS-SC-G37	7	37	0,1595	39,4	45,5	0,39	0,33	14,9
SBS-SC-G38	8	38	0,1560	40,3	46,5	0,46	0,34	16,6
SBS-SC-G39	9	39	0,1524	41,2	47,6	0,47	0,35	17,2
SBS-SC-G40	10	40	0,1627	38,62	44,6	0,45	0,36	15,7
SBS-SC-G42	12	42	0,1547	40,62	46,9	0,46	0,38	16,8
SBS-SC-G44	14	44	0,1448	43,39	50,1	0,50	0,40	18,3

Las Figuras 3.18 se graficaron todas en función del porcentaje de poliestireno agregado a la mezcla para evaluar su influencia. En las Figuras 3.18.a y 3.18.b se puede observar un quiebre en el aumento de la distancia entre dominios y radio de los cilindros. Este quiebre se da para la muestra con el agregado de un 10 % de PS y esto se puede deber a una distorsión de la red hexagonal con el aumento del porcentaje de PS agregado. En la Figura 3.18.c se grafican ambos parámetros en función del porcentaje de PS agregado y en la Figura 3.18.d la fracción volumétrica teórica también en función del porcentaje de poliestireno agregado.

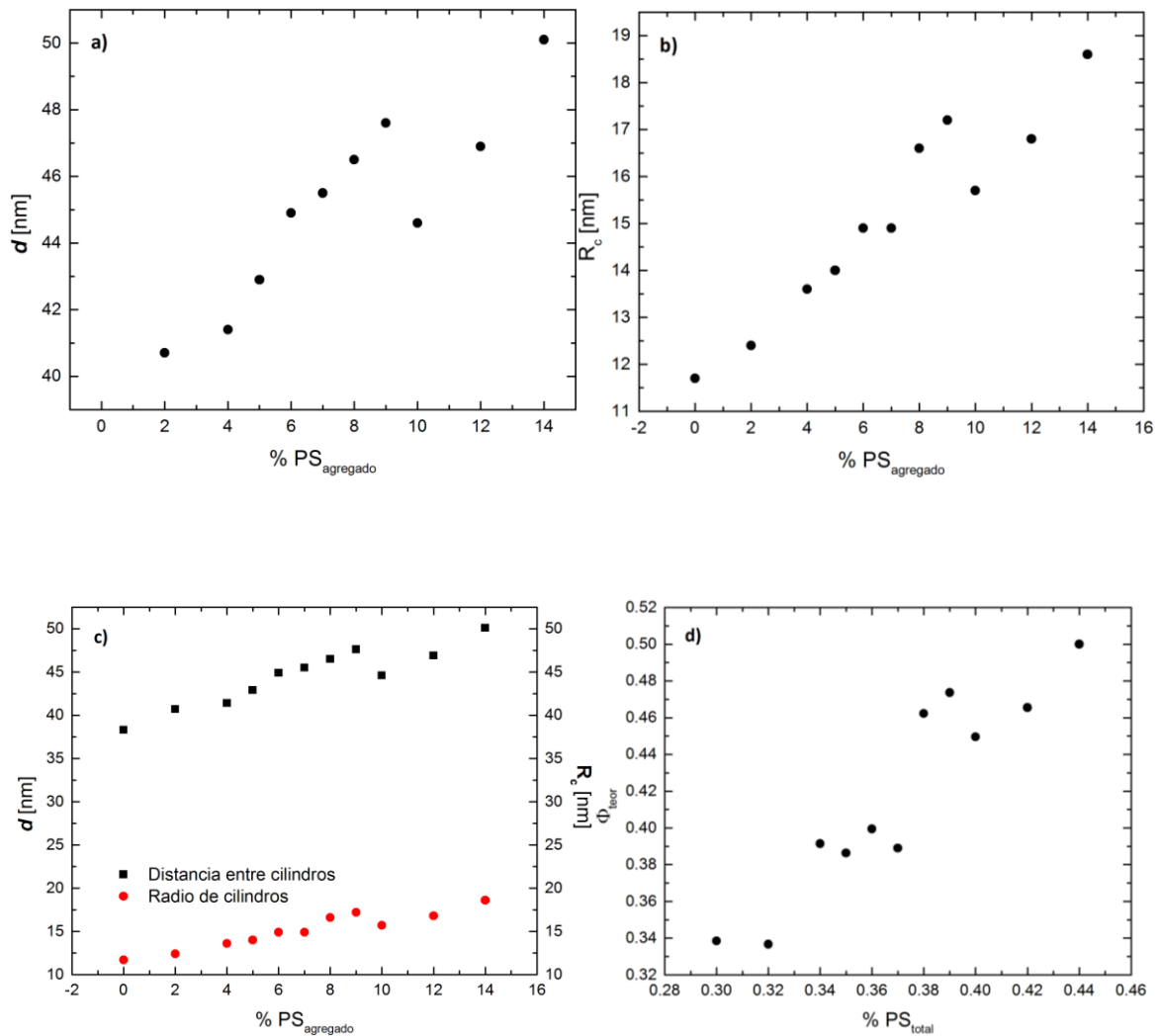


Figura 3.18. Curvas de comparación de parámetros SAXS de las películas sin orientar a base de mezclas de SBS-PS en función del porcentaje de poliestireno agregado.

Por otro lado se grafican en la Figura 3.19 relaciones entre los parámetros hallados. En la Figura 3.19.a se observa una tendencia lineal de la relación de la distancia entre dominios y el radio de los cilindros y en la 3.19.b se graficó la fracción volumétrica calculada versus la teórica.

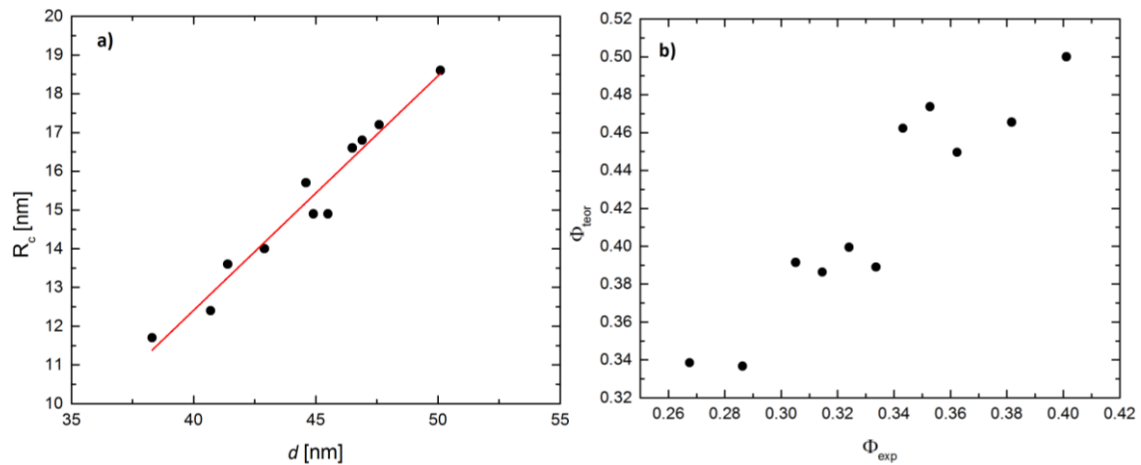


Figura 3.19. Curvas de comparación de parámetros SAXS de las películas sin orientar a base de mezclas de SBS-PS.

Los espectros SAXS 1D de las muestras ordenadas por *roll-casting* se presentan en la Figura 3.20. Se graficó el logaritmo de la intensidad versus el vector de dispersión normalizado ($q/q_{m\acute{a}x}$). Todas las curvas presentaron un pico principal ($q_{m\acute{a}x}$) en el vector de dispersión con el que se determinó el parámetro de red (a) y la distancia entre dominios (d) (Tabla 3.4) que varía de 34,0 a 53,9 nm a medida que se incrementa el porcentaje de PS en la mezcla. En la figura también se observan picos u hombros de orden superior ($\sqrt{3}$, $\sqrt{7}$) consistentes con cilindros de PS empaquetados hexagonalmente en una matriz de PB. A medida que aumenta el porcentaje de PS agregado se nota una tendencia a desaparecer de estos picos característicos lo que indica una disminución en el orden de largo alcance. Nuevamente, al igual que para la película del copolímero original (SBS-RCO), se nota la ausencia del pico característico en $\sqrt{4}$, mientras que el pico en $\sqrt{9}$ no se observó en ninguna de las composiciones estudiadas.

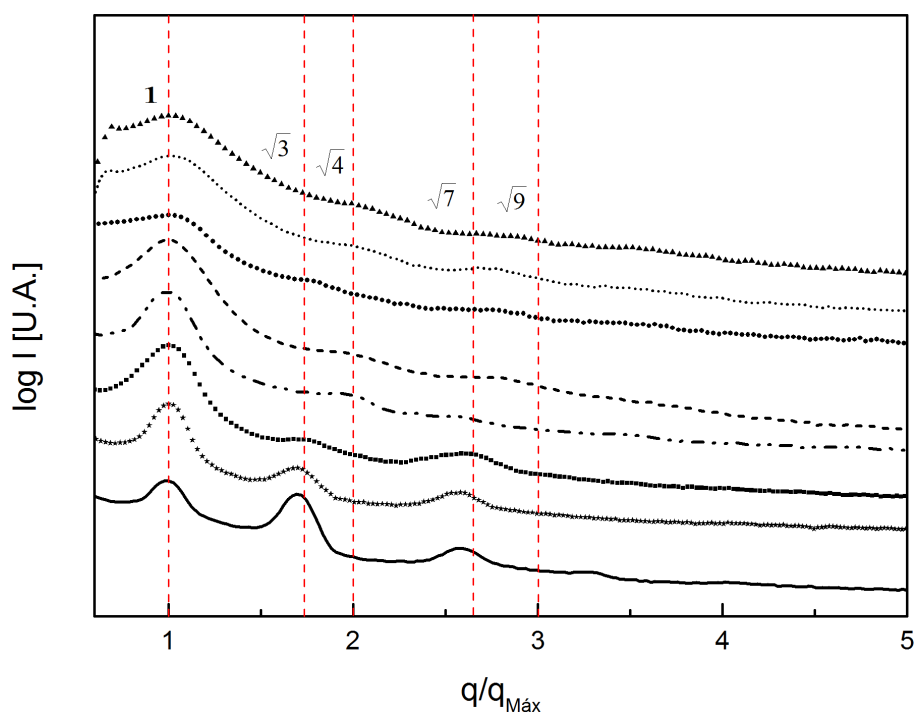


Figura 3.20. Distribución del logaritmo de la intensidad en función del vector de dispersión normalizado de las películas orientadas a base de SBS-PS. Las curvas fueron desplazadas verticalmente para mayor claridad. Símbolos: (—) SBS-RC0, (★) SBS-RC-G34, (■) SBS-RC-G36, (⋯) SBS-RC-G38, (---) SBS-RC-G39, (●) SBS-RC-G40, (⋯) SBS-RC-G42 y (▲) SBS-RC-G44.

Tabla 3.4. Parámetros obtenidos de las curvas SAXS de las películas orientadas a base de mezclas de SBS-PS.

Muestra	PS agregado [%p/p]	$q_{\text{máx}}$ [nm ⁻¹]	a [nm]	d [nm]	Φ_{exp}
SBS-RC0	0	0,2137	29,4	34,0	0,27
SBS-RC-G34	4	0,1981	31,7	36,6	0,31
SBS-RC-G36	6	0,1826	34,4	39,7	0,32
SBS-RC-G38	8	0,1722	36,5	42,1	0,34
SBS-RC-G39	9	0,1826	34,4	39,7	0,35
SBS-RC-G40	10	0,1514	41,5	47,9	0,36
SBS-RC-G42	12	0,1410	44,6	51,5	0,38
SBS-RC-G44	14	0,1358	46,3	53,9	0,40

En la Figura 3.21 se presenta la variación de la distancia entre dominios de las muestras orientadas y sin orientar. Se puede observar que si bien para las muestras obtenidas por *roll-casting* la distancia entre dominios es menor a las muestras con el mismo porcentaje de PS pero sin orientar, esta tendencia nuevamente sufre un quiebre con el agregado de 10 % de PS, donde las distancias entre dominios es superior a las muestras sin orientar hasta la última composición estudiada.

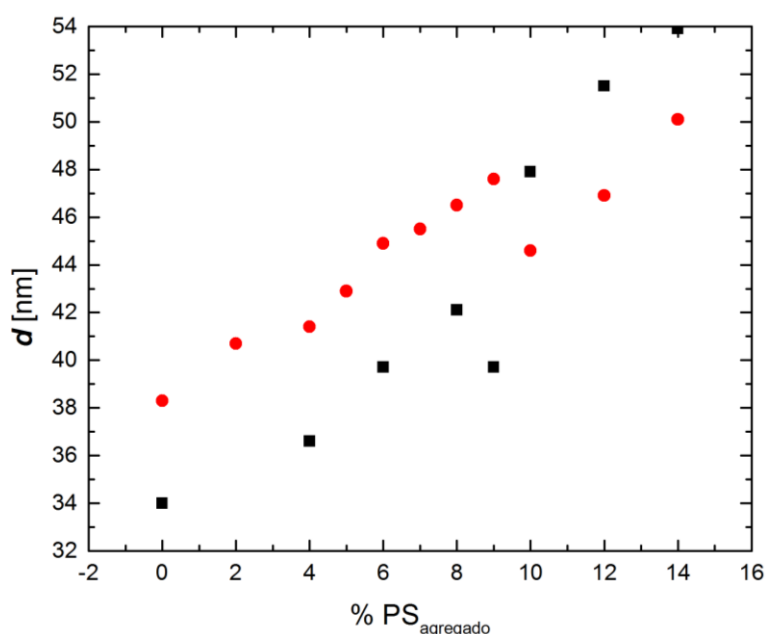


Figura 3.21. Distancia entre dominios de las muestras orientadas y sin orientar. Símbolos: (●) Muestras sin orientar y (■) Muestras orientadas.

En la Figura 3.22 se presentan los patrones de dispersión de SAXS 2D donde se observan los picos de difracción característicos de la estructura hexagonal compacta. Para todas las muestras ensayadas, el patrón fue tomado con el haz perpendicular al espesor de la muestra (plano $y-x$). Además para la muestra SBS-RCO también se tomó la imagen en el plano $y-z$ donde se observa la dispersión de los cilindros de PS empaquetados hexagonalmente. Las primeras 3 imágenes corresponden a las muestras de SBS sin

agregado de PS. La primera fue obtenida por *simple cast* que como se demuestra en la Figura 3.23, si la muestra estuviera orientada el patrón de dispersión no debería mostrar todas las relaciones de picos posibles pero dado que se observan todas las reflexiones permitidas se puede concluir que el empaquetamiento bidimensional de los cilindros corresponde a una muestra isotrópica. Las dos imágenes siguientes corresponden a la matriz de SBS orientada por *roll-casting* visto desde dos direcciones, la primera con el haz perpendicular a los cilindros donde se observa claramente un alto grado de orientación inducida por la técnica de *roll-casting*, y en la siguiente imagen con el haz paralelo a los cilindros donde se observa la simetría hexagonal de las reflexiones observadas previamente por Villar et al., (2002). Las imágenes subsiguientes corresponden todas a las muestras orientadas con agregado de PS creciente. La serie de máximos indica que los cilindros están altamente alineados en la dirección de flujo. Es evidente que los picos tienen intensidades diferentes para todas las imágenes, como consecuencia de la modulación del factor de forma. La pérdida del orden de largo alcance se observa al aumentar el porcentaje de PS agregado ya que disminuye la definición de los picos de dispersión.

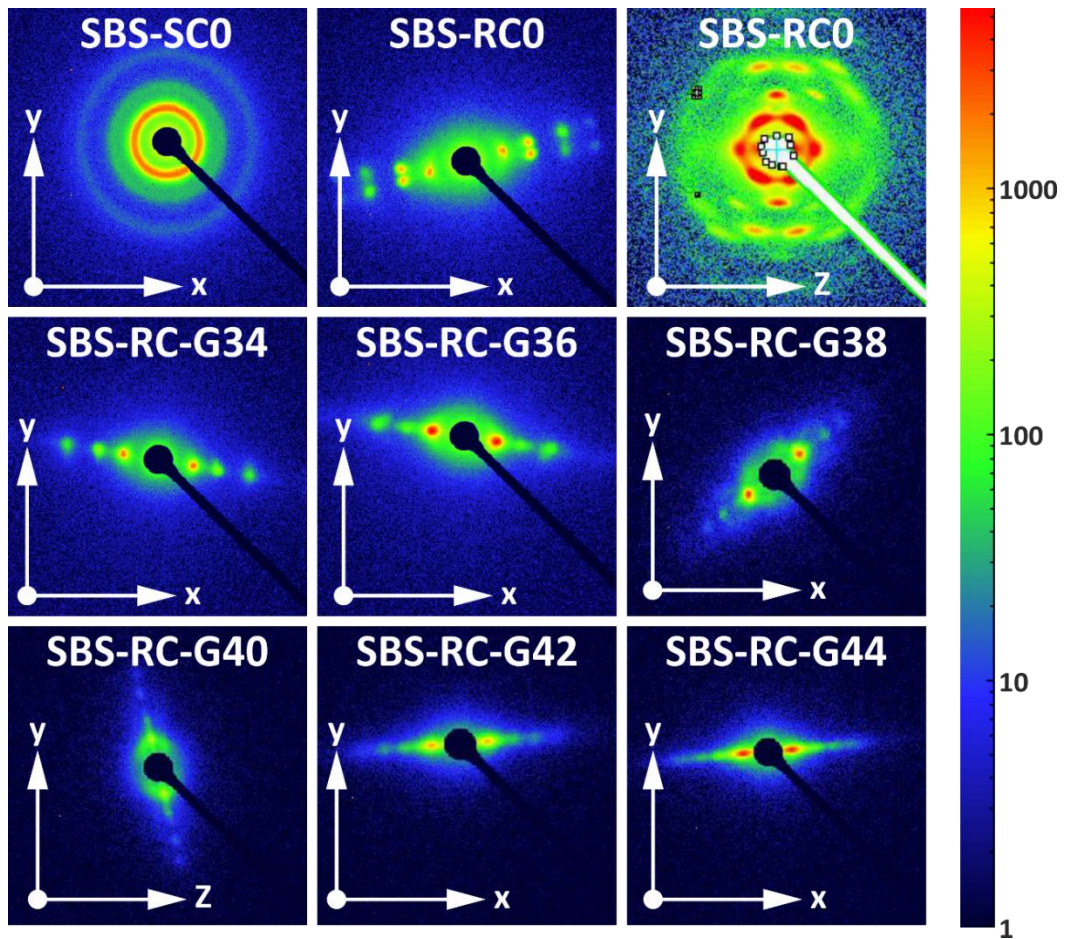


Figura 3.22. Patrones SAXS de las películas orientadas a base de las mezclas de SBS-PS.

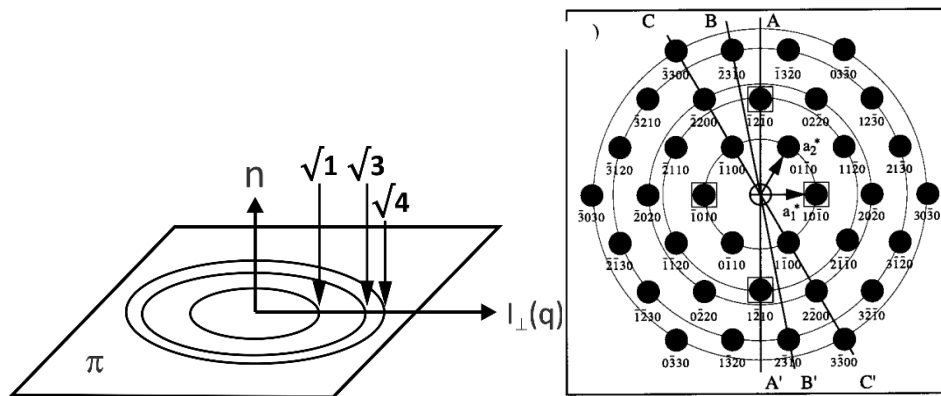


Figura 3.23. Esquema de los picos de dispersión para el empaquetamiento hexagonal (hkl) del espacio recíproco de una distribución con simetría $p6mm$. Los puntos negros se refieren a las posiciones de los picos difractados de un cristal perfecto, mientras que los anillos se refieren a la distribución de intensidad de una muestra uniaxial (fibra-simétrica). Con radios crecientes, los anillos representan relaciones de espaciado de 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$ y $\sqrt{9}$ (Honeker et al., 2000).

3.6.2.2. Propiedades térmicas

En la Figura 3.24 se presentan los termogramas obtenidos para las muestras SBS-RC0 y dos de las mezclas de SBS-PS (SBS-RC-G36 y SBS-RC-G44) a modo de ejemplo. Se trabajó con termogravimetría estándar (TGA), esta técnica identifica un solo evento de degradación y, en nuestro sistema, no separa los eventos correspondientes a cada uno de los componentes del copolímero y homopolímero, por lo que se puede considerar una temperatura de degradación promedio representativa correspondiente a cada muestra. De los termogramas obtenidos se puede observar que todas las mezclas caracterizadas muestran una temperatura de degradación ($T_{d_{50\%}}$) muy similar a la de la muestra SBS-RC0, lo que indica que el agregado de distintas concentraciones de PS no modifica la estabilidad térmica de las mezclas (Tabla 3.5).

Tabla 3.5. Temperaturas de transición vítrea y de degradación de las películas a base de SBS-PS.

Nomenclatura	T_g	$T_{d_{50\%}}$
	[°C]	[°C]
SBS-RC0	91,9	452,2
SBS-RC-G32	94,8	449,4
SBS-RC-G34	95,2	449,5
SBS-RC-G36	96,5	451,2
SBS-RC-G38	97,5	450,5
SBS-RC-G40	99,3	449,0
SBS-RC-G42	99,9	449,9
SBS-RC-G44	100,2	449,5

En la Figura 3.25 se muestran los termogramas correspondientes al SBS, PS, SBS-RC0, SBS-RC-G32, SBS-RC-G38 y SBS-RC-G44. A excepción de la muestra de PS, ni el SBS ni las mezclas SBS-PS exhiben una transición bien definida lo cual dificulta la determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g). Nuevamente, al igual que para el caso del análisis termogravimétrico donde se observa un aumento de la T_d para la muestra con mayor agregado de PS, también se observa una mejor definición del termograma para la misma muestra y un leve aumento en la T_g (Tabla 3.5).

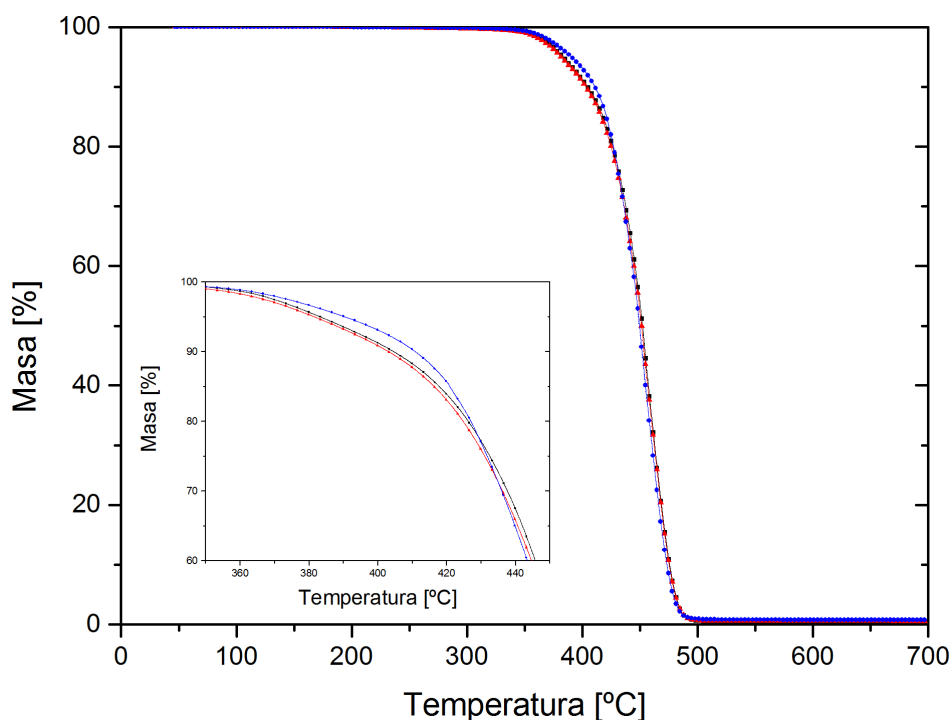


Figura 3.24. Masa en función de la temperatura de las muestras orientadas a base de SBS-PS.
Símbolos: (-■-) SBS-RC0, (-▲-) SBS-RC-G36 y (-●-) SBS-RC-G44.

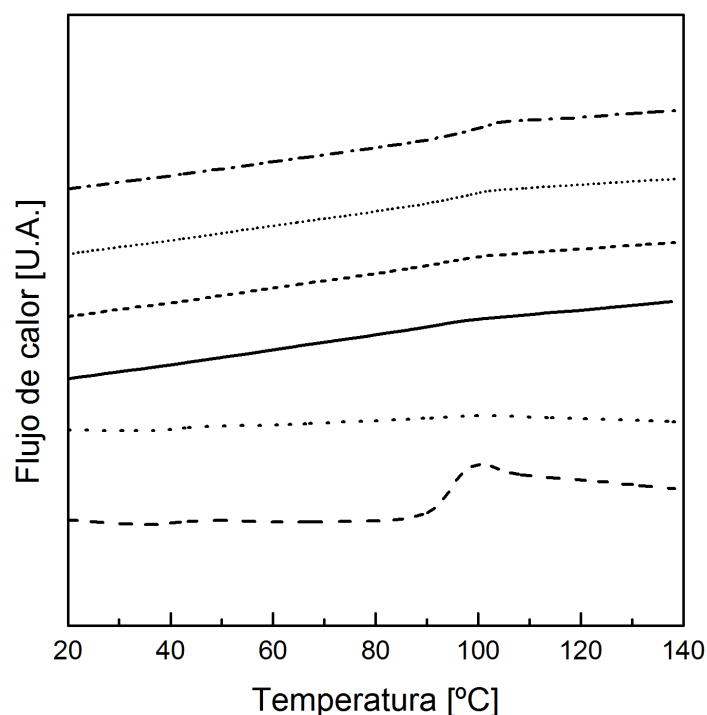


Figura 3.25. Flujo de calor (endo up) en función de la temperatura correspondiente al segundo calentamiento de las películas orientadas a base de SBS-PS. Las curvas fueron desplazadas verticalmente para mayor claridad. Símbolos: (---) PS, (· · ·) SBS virgen, (—) SBS-RC0, (---) SBS-RC-G32, (· · ·) SBS-RC-G38 y (---) SBS-RC-G44.

3.6.2.3. Propiedades mecánicas

En la Tabla 3.6 se presentan los valores del módulo de Young en dirección paralela y perpendicular a los cilindros de PS para las mezclas SBS-PS. El módulo en la dirección paralela a los cilindros de PS se identificó como E_0 y el módulo perpendicular a dicha dirección como E_{90} . La relación de los módulos (E_0/E_{90}) es un indicativo del grado de orientación macroscópico de las películas obtenidas. Para la muestra SBS-RC0 el módulo en la dirección de los cilindros de PS fue aproximadamente 100 veces mayor que para la dirección perpendicular a los mismos, en muy buen acuerdo con lo encontrado previamente por otros autores para copolímeros SBS altamente orientados (Arridge & Folkes, 1972; Villar et al., 2002). Para el caso de las películas de las mezclas SBS-PS ensayadas, en general el módulo E_0 aumentó aún más con el agregado de PS mientras que el módulo E_{90} permaneció prácticamente constante. Por otro lado, se observa una fuerte

anisotropía de las películas obtenidas a través del cálculo de la relación de módulos E_0/E_{90} . En la Figura 3.26 se presenta la curva tensión-deformación de la película de SBS-RCO y las curvas de las películas con el agregado de 8 % y 12 % de PS (SBS-RG-38 y SBS-RG-42) que presentaron relaciones de módulos similares a la película de SBS sin agregado de PS. Como se puede observar, el agregado de PS prácticamente mantiene el punto de fluencia a deformaciones similares pero a mayores tensiones. Para todas las muestras obtenidas por *simple cast* se obtuvieron valores de relación de módulos cercanos a 1 lo que corresponde a muestras macroscópicamente isotrópicas.

Tabla 3.6. Módulos de Young de las películas a base de mezclas de SBS-PS.

Muestra	Espesor [mm]	E_0 [MPa]	E_{90} [MPa]	E_0/E_{90}
SBS-RCO	0,30	247 ± 13	6,5 ± 0,5	38,1
SBS-RC-G34	0,13	348 ± 76	12,7 ± 0,0	27,4
SBS-RC-G36	0,29	443 ± 83	15,3 ± 0,5	29,0
SBS-RC-G38	0,20	570 ± 96	13,0 ± 0,3	43,9
SBS-RC-G39	0,57	582 ± 37	13,4 ± 0,6	43,5
SBS-RC-G40	0,20	415 ± 61	12,7 ± 0,5	32,7
SBS-RC-G42	0,55	615 ± 41	16,0 ± 1,1	38,5
SBS-RC-G44	0,63	540 ± 97	15,4 ± 0,6	35,0

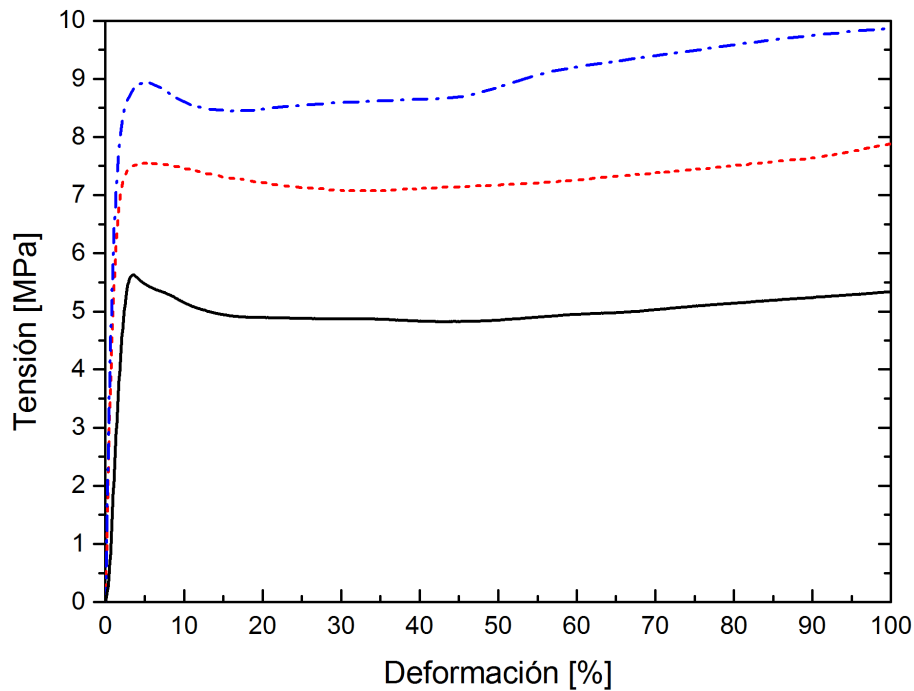


Figura 3.26. Curvas tensión-deformación de películas a base de SBS-PS en la dirección paralela a los cilindros de PS. Sólo se presenta el rango 0 – 100 % de deformación.

Símbolos: (—) SBS-RC0, (---) SBS-RC-G38 y (- - -) SBS-RC-G42.

3.7. CONCLUSIONES

Se obtuvieron films orientados macroscópicamente por *roll-casting* y sin orientación por *simple cast*, a partir de soluciones de copolímeros tribloque comerciales de SBS. Los resultados de TEM y SAXS para las películas obtenidas por *roll-casting* muestran un buen alineamiento de los cilindros de PS en la matriz de PB demostrando que esta técnica es eficiente para el ordenamiento macroscópico. Los ensayos reológicos mostraron ser un método eficiente para caracterizar las muestras y el grado de ordenamiento del copolímero. Los valores de G'' presentaron mayor dispersión para las muestras de mayor peso molecular, como así también una tendencia más marcada del incremento de las propiedades reológicas respecto del peso molecular para una misma orientación. Los resultados de los ensayos de tracción corroboraron que las películas de SBS obtenidas por

roll-casting son altamente anisotrópicas mientras que las obtenidas por *simple cast* son isotrópicas.

En cuanto a las películas alineadas de las mezclas SBS-PS, no fue posible encontrar una transición de fase de cilindros a giroide en las películas obtenidas. Para las muestras sin orientar se obtuvieron curvas con un modelo teórico en base a los datos experimentales obtenidos por SAXS que se ajustaron adecuadamente hasta un 8 % de agregado de PS teniendo la mayor diferencia con el agregado del 10 %, estos resultados coinciden con el quiebre en el aumento de la distancia entre dominios y en el radio de los cilindros. A pesar del cambio de estos dos parámetros en el mismo punto, se observó una tendencia lineal de aumento de dichos parámetros con el agregado de PS. Los resultados de SAXS de las muestras orientadas presentadas en curvas normalizadas en función del máximo de dispersión, mostraron un deterioro del orden de largo alcance con el agregado de PS en concordancia con las imágenes 2D. Para estas muestras los valores de la distancia entre dominios fue menor que en las muestras con igual concentración de PS pero sin orientar. Esto se observó hasta el agregado de un 10 % de PS donde nuevamente se presentó un quiebre pero en este caso con el aumento brusco de d del 20 % pasando a ser mayor la distancia entre dominios para las muestras orientadas que sin orientar, tendencia que se observó hasta el agregado del 14 % que fue el máximo ensayado.

El agregado de PS no modifica de manera apreciable la temperatura de transición vítrea del bloque de PS ni la temperatura de degradación del material. En las mezclas SBS-PS orientadas se observó un importante aumento en el módulo de Young en la dirección de los cilindros de PS (E_0), un leve aumento para el módulo de Young en la dirección perpendicular a los cilindros de PS (E_{90}), y que la relación de módulos de las películas no presenta una dependencia con el agregado de PS.

3.8. REFERENCIAS

- Abetz, V., & Simon, P. F. W. (2005). Phase Behaviour and Morphologies of Block Copolymers. In V. Abetz (Ed.), *Block Copolymers I* (Vol. 189, pp. 125–212). Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag.
https://doi.org/10.1007/12_004
- Adhikari, R., Michler, G. H., Henning, S., Godehardt, R., Huy, T. A., Goerlitz, S., & Knoll, K. (2004). Morphology and micromechanical deformation behavior of styrene-butadiene block copolymers. IV. Structure-property correlation in binary block copolymer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, *92*(2), 1219–1230. <https://doi.org/10.1002/app.20126>
- Adhikari, R., Michler, G. H., Lebek, W., Goerlitz, S., Weidisch, R., & Knoll, K. (2002). Morphology and micromechanical deformation behavior of SB-block copolymers. II. Influence of molecular architecture of asymmetric star block copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, *85*(4), 701–713. <https://doi.org/10.1002/app.10541>
- Adhikari, Rameshwar, Michler, G. H., Godehardt, R., & Ivan'kova, E. M. (2003). Deformation behaviour of styrene/butadiene star block copolymer/hPS blends: influence of morphology. *Polymer*, *44*(26), 8041–8051. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.10.040>
- Adhikari, Rameshwar, Michler, G. H., Huy, T. A., Ivan'kova, E., Godehardt, R., Lebek, W., & Knoll, K. (2003). Correlation between Molecular Architecture, Morphology, and Deformation Behaviour of Styrene/Butadiene Block Copolymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, *204*(3), 488–499. <https://doi.org/10.1002/macp.200390022>
- Albalak, R. J., & Thomas, E. L. (1993). Microphase separation of block copolymer solutions in a flow field. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *31*(1), 37–46. <https://doi.org/10.1002/polb.1993.090310106>
- Albalak, R. J., & Thomas, E. L. (1994). Roll-Casting of block copolymers and of block copolymer-homopolymer blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *32*(2), 341–350. <https://doi.org/10.1002/polb.1994.090320216>
- Arridge, R. G. C., & Folkes, M. J. (1972). The mechanical properties of a 'single crystal' of SBS copolymer - a novel composite material. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *5*(2), 344–358. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/5/2/317>

- Azizi, H., & Faghihi, J. (2018). Effect of nanoclay on mechanical and thermal properties of triblock SBS (styrene–butadiene–styrene) and its binary blend nanocomposites: comparison between polyethylene and polystyrene. *Plastics, Rubber and Composites*, 47(10), 429–437. <https://doi.org/10.1080/14658011.2018.1515286>
- Bates, F. S. (1991). Polymer-Polymer Phase Behavior. *Science*, 251(4996), 898–905. <https://doi.org/10.1126/science.251.4996.898>
- Dair, B. J., Avgeropoulos, A., Hadjichristidis, N., & Thomas, E. L. (2000). Mechanical properties of the double gyroid phase in oriented thermoplastic elastomers. *Journal of Materials Science*, 35(20), 5207–5213. <https://doi.org/10.1023/A:1004816723095>
- Dair, Benita J., Honeker, C. C., Alward, D. B., Avgeropoulos, A., Hadjichristidis, N., Fetters, L. J., Capel, M., & Thomas, E. L. (1999). Mechanical Properties and Deformation Behavior of the Double Gyroid Phase in Unoriented Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules*, 32(24), 8145–8152. <https://doi.org/10.1021/ma990666h>
- Dair, B.J., Avgeropoulos, A., Hadjichristidis, N., Capel, M., & Thomas, E. L. (2000). Oriented double gyroid films via roll casting. *Polymer*, 41(16), 6231–6236. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00847-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00847-2)
- Daneshfar, Z., & Goharpey, F. (2016). Rheological studies of shear-induced alignment of SBS block copolymer in the presence of organoclay. *Journal of Polymer Research*, 23(1). <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0896-y>
- Darling, S. B. (2007). Directing the self-assembly of block copolymers. *Progress in Polymer Science*, 32(10), 1152–1204. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.004>
- Drobny, J. G. (2014a). *HANDBOOK OF THERMOPLASTIC ELASTOMERS* (Second Edition). Amsterdam: ELSEVIER.
- Drobny, J. G. (2014b). Styrenic Block Copolymers. In *Handbook of Thermoplastic Elastomers* (pp. 175–194). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-22136-8.00005-3>
- Fakirov, S. (2017). *Fundamentals of polymer science for engineers*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Folkes, M. J., Keller, A., & Scalisi, F. P. (1973). An extrusion technique for the preparation of “single-crystals” of block copolymers. *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift Für Polymere*, 251(1), 1–4. <https://doi.org/10.1007/BF01501413>

- Hashimoto, T., Kawamura, T., Harada, M., & Tanaka, H. (1994). Small-Angle Scattering from Hexagonally Packed Cylindrical Particles with Paracrystalline Distortion. *Macromolecules*, 27(11), 3063–3072. <https://doi.org/10.1021/ma00089a025>
- Honeker, C. C., Thomas, E. L., Albalak, R. J., Hajduk, D. A., Gruner, S. M., & Capel, M. C. (2000). Perpendicular Deformation of a Near-Single-Crystal Triblock Copolymer with a Cylindrical Morphology. 1. Synchrotron SAXS. *Macromolecules*, 33(25), 9395–9406. <https://doi.org/10.1021/ma000593y>
- Huy, T. A., Hai, L. H., Adhikari, R., Weidisch, R., Michler, G. H., & Knoll, K. (2003). Influence of interfacial structure on morphology and deformation behavior of SBS block copolymers. *Polymer*, 44(4), 1237–1245. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00630-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00630-4)
- Jouenne, S., González-Léon, J. A., Ruzette, A.-V., Lodéfier, P., & Leibler, L. (2008). Styrene–Butadiene Gradient Block Copolymers for Transparent Impact Polystyrene. *Macromolecules*, 41(24), 9823–9830. <https://doi.org/10.1021/ma801327x>
- Keller, A., Pedemonte, E., & Willmouth, F. M. (1970). Macro lattice from segregated amorphous phases of a three block copolymer. *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift Für Polymere*, 238(1–2), 385–389. <https://doi.org/10.1007/BF02085559>
- Leibler, L. (1991). Block copolymers at interfaces. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 172(1–2), 258–268. [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(91\)90325-7](https://doi.org/10.1016/0378-4371(91)90325-7)
- Lietz, S., Yang, J.-L., Bosch, E., Sandler, J. K. W., Zhang, Z., & Altstädt, V. (2007). Improvement of the Mechanical Properties and Creep Resistance of SBS Block Copolymers by Nanoclay Fillers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(1), 23–32. <https://doi.org/10.1002/mame.200600280>
- Lim, E., Jung, B.-J., Shim, H.-K., Taguchi, T., Noda, B., Kambayashi, T., Mori, T., Ishikawa, K., Takezoe, H., & Do, L.-M. (2006). Nanoscale thin-film morphologies and field-effect transistor behavior of oligothiophene derivatives. *Organic Electronics*, 7(3), 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2005.12.001>
- Loo, Y.-L., Register, R. A., Ryan, A. J., & Dee, G. T. (2001). Polymer Crystallization Confined in One, Two, or Three Dimensions. *Macromolecules*, 34(26), 8968–8977. <https://doi.org/10.1021/ma011521p>
- Matsen, M. W. (1995). Phase Behavior of Block Copolymer/Homopolymer Blends. *Macromolecules*, 28(17), 5765–5773. <https://doi.org/10.1021/ma00121a011>

- Matsen, M. W., & Thompson, R. B. (1999). Equilibrium behavior of symmetric ABA triblock copolymer melts. *The Journal of Chemical Physics*, 111(15), 7139–7146. <https://doi.org/10.1063/1.480006>
- Odell, J. A., & Keller, A. (1977). Deformation behavior of an S-B-S copolymer. *Polymer Engineering and Science*, 17(8), 544–559. <https://doi.org/10.1002/pen.760170810>
- Odian, G. G. (2004). *Principles of polymerization* (4th ed). Hoboken, N.J: Wiley-Interscience.
- Phillip, W. A., O'Neill, B., Rodwogin, M., Hillmyer, M. A., & Cussler, E. L. (2010). Self-Assembled Block Copolymer Thin Films as Water Filtration Membranes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(3), 847–853. <https://doi.org/10.1021/am900882t>
- Picchioni, F., Passaglia, E., Ruggeri, G., Piccini, M. T., & Aglietto, M. (2002). Blends of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer with random styrene-maleic anhydride copolymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203(10–11), 1396–1402. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(200207\)203:10/11<1396::AID-MACP1396>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1521-3935(200207)203:10/11<1396::AID-MACP1396>3.0.CO;2-P)
- Purcar, V., Stamatini, I., Cinteza, O., Petcu, C., Raditoiu, V., Ghiurea, M., Miclaus, T., & Andronie, A. (2012). Fabrication of hydrophobic and antireflective coatings based on hybrid silica films by sol-gel process. *Surface and Coatings Technology*, 206(21), 4449–4454. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.094>
- Roh, D. K., Koh, J. K., Chi, W. S., Shul, Y. G., & Kim, J. H. (2011). Proton conducting crosslinked polymer electrolyte membranes based on SBS block copolymer: Proton Conducting Crosslinked Polymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 121(6), 3283–3291. <https://doi.org/10.1002/app.33937>
- Ruiz, R., Kang, H., Detcheverry, F. A., Dobisz, E., Kercher, D. S., Albrecht, T. R., de Pablo, J. J., & Nealey, P. F. (2008). Density Multiplication and Improved Lithography by Directed Block Copolymer Assembly. *Science*, 321(5891), 936–939. <https://doi.org/10.1126/science.1157626>
- Sakurai, S., Sakamoto, J., Shibayama, M., & Nomura, S. (1993). Effects of microdomain structures on the molecular orientation of poly(styrene-block-butadiene-block-styrene) triblock copolymer. *Macromolecules*, 26(13), 3351–3356. <https://doi.org/10.1021/ma00065a018>
- Sarkar, B., & Alexandridis, P. (2015). Block copolymer–nanoparticle composites: Structure, functional properties, and processing. *Progress in Polymer Science*, 40, 33–62. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.10.009>
- Shinar, J. (2012). Organic thin-film magnetometers. *Nature Materials*, 11, 663.

- Siemann, U. (2005). Solvent cast technology – a versatile tool for thin film production. In *Scattering Methods and the Properties of Polymer Materials* (pp. 1–14). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
<https://doi.org/10.1007/b107336>
- Villar, M. A., Rueda, D. R., Ania, F., & Thomas, E. L. (2002). Study of oriented block copolymers films obtained by roll-casting. *Polymer*, *43*(19), 5139–5145. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00388-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00388-9)
- Wang, C. (2001). Tear Strength of Styrene–Butadiene–Styrene Block Copolymers. *Macromolecules*, *34*(26), 9006–9014. <https://doi.org/10.1021/ma011077q>
- Wang, D., Nakajima, K., Fujinami, S., Shibasaki, Y., Wang, J.-Q., & Nishi, T. (2012). Characterization of morphology and mechanical properties of block copolymers using atomic force microscopy: Effects of processing conditions. *Polymer*, *53*(9), 1960–1965.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.02.046>
- Ye, C., Singh, G., Wadley, M. L., Karim, A., Cavicchi, K. A., & Vogt, B. D. (2013). Anisotropic Mechanical Properties of Aligned Polystyrene- *block* -polydimethylsiloxane Thin Films. *Macromolecules*, *46*(21), 8608–8615. <https://doi.org/10.1021/ma401780r>
- Yeo, J., Kim, S. Y., Kim, S., Ryu, D. Y., Kim, T.-H., & Park, M. J. (2012). Mechanically and structurally robust sulfonated block copolymer membranes for water purification applications. *Nanotechnology*, *23*(24), 245703. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/24/245703>
- Yu, H., Natansohn, A., Singh, M. A., & Plivelic, T. (1999). A Comparative Study Using Small-Angle X-ray Scattering and Solid-State NMR of Microdomain Structures in Poly(styrene–butadiene–styrene) Triblock Copolymers. *Macromolecules*, *32*(22), 7562–7571. <https://doi.org/10.1021/ma9910585>
- Zhao, Y. (1992). Structural changes upon annealing in a deformed styrene-butadiene-styrene triblock copolymer as revealed by infrared dichroism. *Macromolecules*, *25*(18), 4705–4711.
<https://doi.org/10.1021/ma00044a035>

4

Películas compuestas orientadas por roll-casting

Contenido

4.1. Objetivo.....	95
4.2. Introducción	95
4.3. Preparación de películas compuestas y alineamiento.....	102
4.4. Caracterización de las películas obtenidas.....	104
4.4.1. Caracterización morfológica	104
4.4.2. Caracterización térmica	106
4.4.3. Propiedades mecánicas.....	106
4.4.4. Ensayos de permeabilidad	107
4.5. Resultados y discusión	110
4.5.1. Películas orientadas con 1 %p/p carga.....	110
4.5.1.1. Caracterización Morfológica	110
4.5.1.2. Propiedades térmicas:	114
4.5.1.3. Propiedades mecánicas.....	117
4.5.1.4. Ensayos de permeabilidad	118
4.5.2. Películas ordenadas con distintos porcentajes de talco	119
4.5.2.1. Caracterización morfológica	119
4.5.2.2. Propiedades mecánicas.....	122
4.5.2.3. Ensayos de permeabilidad	124
4.6. Conclusiones	128
4.7. Referencias.....	129

En este capítulo se presenta la preparación y obtención de películas orientadas por *roll-casting* cargadas con distintas partículas minerales. Inicialmente se utilizaron soluciones con 1 %p/p de bentonita, montmorillonita y talco, a las cuales se les realizó una caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido y por difracción de rayos X de bajo ángulo; una caracterización térmica por análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido; y por último se evaluaron las propiedades finales mediante ensayos mecánicos de tracción y de permeabilidad al vapor de agua y oxígeno. Posteriormente se estudió la influencia de la concentración de partículas de talco. Se prepararon y caracterizaron películas orientadas con cargas de hasta un 5 %p/p De los resultados obtenidos se propone el empleo de las películas orientadas desarrolladas como membranas de separación de nitrógeno en corrientes de gas natural por sus mejoradas propiedades mecánicas y de permeabilidad sin comprometer su estabilidad térmica.

4.1. OBJETIVO

Obtener películas compuestas orientadas por la técnica de *roll-casting* a base de poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) y distintas partículas minerales. Estudiar la influencia del agregado de las distintas cargas y seleccionar la que presente mejores propiedades selectivas de permeabilidad para proponerla como membrana de separación de gases.

4.2. INTRODUCCIÓN

La gran variedad de materiales poliméricos disponibles hoy en día en el mercado es el resultado de la mezcla de dos o más polímeros o la adición de distintas cargas tales como

minerales, cerámicas, metales y hasta incluso, aire. En las últimas décadas, la incorporación de nanopartículas (NPs) inorgánicas como aditivos para mejorar el desempeño de los polímeros ha dado muchas oportunidades para diferentes aplicaciones comerciales. La adición de bajas concentraciones (1 – 10 %) de nanopartículas isotrópicas tales como dióxido de titanio (TiO₂), alúmina y plata, y nanopartículas anisotrópicas, tales como silicatos laminados (nanoarcillas) o nanotubos de carbono, proporcionan mejoras en las propiedades con respecto a la resina virgen (Vaia & Maguire, 2007). El uso de copolímeros bloque (BCP) en lugar de homopolímeros como matriz, ha mostrado oportunidades para controlar la distribución espacial y orientación de las NPs, lo cual permite una modificación más sofisticada de los materiales compuestos (Bockstaller, Mickiewicz, & Thomas, 2005). Los BCP auto-organizados pueden ofrecer un control preciso de: (i) la morfología, (ii) el tamaño y la forma del dominio y (iii) el entorno local. Por lo tanto, la incorporación de NPs en BCPs tiene muchas ventajas sobre los homopolímeros como: (i) la correlación de tamaño y forma entre los dominios de polímeros y las NPs, (ii) las interacciones favorables partícula-polímero, (iii) el control sobre la morfología general compuesta y (iv) la orientación de las NPs. Esto hace que los BCP sean mejores candidatos para la fabricación de nanocompuestos que los homopolímeros (Sarkar & Alexandridis, 2015). La incorporación de NPs con longitudes en la escala de 1 – 100 nm en matrices poliméricas puede resultar en una variedad de nanocompuestos poliméricos (PNC) que pueden mejorar sus propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, térmicas, mecánicas o de barrera (Hunter, Kamena, & Paul, 2007; Lai, Chen, & Chen, 2008; Liu & Kumar, 2014; Meszaros, 2014; Tjong, 2006) impartiendo nuevas propiedades. Por ejemplo, las propiedades mecánicas tales como el módulo de Young se pueden mejorar con la incorporación de NPs a matrices poliméricas. En diversos sistemas el módulo de Young de compuestos de BCP-NPs aumenta

continuamente a medida que aumenta la fracción en volumen de las partículas (Buxton & Balazs, 2003; Costa et al., 2013). Otro ejemplo importante son las propiedades de barrera de películas poliméricas a diferentes gases, las cuales son de gran importancia para aplicaciones como embalajes de alimentos y membranas para separación molecular y filtración, entre otras. La incorporación de NPs a matrices poliméricas es adecuada para embalajes de alimentos porque dicha incorporación genera canales de difusión más tortuosos y puede disminuir por ejemplo el pasaje de oxígeno reduciendo oxidaciones en alimentos (Alexandre & Dubois, 2000). Por otro lado las membranas de BCP-NPs pueden exhibir una selectividad molecular superior para la separación de gases (Nikunj P. Patel, Zielinski, Samseth, & Spontak, 2004). El uso de membranas de copolímeros bloque para membranas de ultrafiltración puede ser ventajoso sobre membranas de homopolímeros ya que los BCP auto-ensamblados pueden proporcionar una estructura controlada (J. H. Kim, Ha, & Lee, 2001; Yampolskii, 2012). La influencia de las nanocargas sobre la difusividad de gases a través de las membranas poliméricas depende de la interacción partículas-polímeros (Madhavan & Reddy, 2009). Una aplicación muy importante de películas poliméricas con permeabilidad selectiva es la de remoción de nitrógeno de corrientes de gas natural mejorando la calidad del mismo (Lokhandwala et al., 2010; Baker & Lokhandwala, 2008).

El término "nanocompuestos poliméricos" se introdujo a fines de la década del '80 cuando el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Polímeros de Toyota reportó compuestos de arcilla/nylon-6 exfoliados que exhibían propiedades mecánicas y térmicas mejoradas (Krishnamoorti & Vaia, 2007). Las propiedades pueden mejorarse ampliamente aun cuando la fracción de NPs incorporadas en la matriz polimérica suelen ser muy bajas (0,5 – 5 %)

gracias a la gran relación volumen-superficie y densidad numérica de las nanopartículas (Bockstaller et al., 2005).

Dependiendo de la naturaleza de las interacciones partículas-polímero, las partículas pueden ser selectivas o no hacia un dominio particular del copolímero. Las partículas no selectivas prefieren localizarse en la interface donde diferentes bloques de polímeros se unen, mientras que las partículas selectivas prefieren localizarse en el interior de los dominios formados por un bloque particular (Pryamitsyn & Ganesan, 2006). La simetría entre las formas de los dominios de la matriz polimérica y las partículas es importante para el caso de partículas anisotrópicas (nanocilindros y nanolaminas). Por ejemplo, los nanocilindros con alta relación de aspecto pueden incorporarse en las estructuras cilíndricas y lamelares pero no en estructuras cúbicas esféricas (Bockstaller et al., 2005).

El procesamiento de compuestos BCP-NPs tiene un rol muy importante en el control de la estructura y las propiedades finales de los materiales producidos. Por ejemplo, una película a base de un BCP de PS-PEB-PS preparada por *simple cast* exhibe una morfología controlada, mientras que la película preparada con el mismo BCP pero por mezclado en fundido presenta separación de fases (Dong Wang et al., 2012). Por lo tanto, es importante comprender la influencia de diferentes variables de procesamiento sobre la estructura del compuesto BCP-NPs resultante. La incorporación exitosa de NPs en matrices de BCP implica el desarrollo de técnicas de procesamiento adecuadas. La síntesis *in situ* de NPs, el procesamiento térmico (mezclado en fundido) y el procesamiento a base de solventes se utilizan normalmente para incorporar NPs en matrices poliméricas y, posteriormente, lograr la estructura compuesta final (Mittal, 2009; Passador, Ruvolo-Filho, & Pessan, 2017; Paul & Robeson, 2008; Peponi, Puglia, Torre, Valentini, & Kenny, 2014). El procesamiento de materiales compuestos de BCP-NPs en general implica dos pasos principales: (i) la

incorporación de las NPs en las matrices de BCP por rutas tales como mezclado en fundido o en solución, y (ii) procesamiento adicional mediante la aplicación de algún campo externo como corte, térmico, eléctrico o magnético. En muchos casos, el segundo paso puede no ser necesario. Los campos externos que se aplican para lograr la estructura deseada del material compuesto se pueden organizar en dos subgrupos: (a) campos que se aplican durante un período de tiempo particular, como el térmico (recocido térmico) y (b) campos que actúan en una dirección particular que generen un gradiente en el espacio como corte, eléctrico y magnético (Sarkar & Alexandridis, 2015). A continuación primero se explican las técnicas para la incorporación de NPs en matrices de BCP y luego la influencia de campos externos en los compuestos BCP-NPs obtenidos.

Los métodos más utilizados para la incorporación de NPs a matrices de BCP son el mezclado en fundido, mezclado en solución o una combinación de ambos. El mezclado en fundido es una de las técnicas de procesamiento más utilizadas para la incorporación de NPs en polímeros (Moniruzzaman & Winey, 2006; Zou, Wu, & Shen, 2008). El proceso de mezclado en fundido generalmente implica alta temperatura y alto esfuerzo de corte (Zou et al., 2008). En la literatura se ha reportado la dispersión de diferentes NPs como sílice, silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS), arcilla y nanotubos de carbono en homopolímeros (polipropileno, poliolefinas, policarbonato y polióxido de etileno) (Castiello, Coltelli, Conzatti, & Bronco, 2012; Palza, Vergara, & Zapata, 2011; Pötschke, Bhattacharyya, Janke, & Goering, 2003; Yang et al., 2013) y copolímeros (PEO-PPO-PEO, SEBS y SBS) (Danilo Justino Carastan & Demarquette, 2006; Lazzara & Milioto, 2010; Lu, Zhou, Zhang, Wang, & Zhang, 2007; Meier et al., 2011). Por otro lado, la incorporación de NPs a través de técnicas de mezclado en solución (*casting*) ha sido utilizada por años, donde primero el BCP se disuelve en un solvente neutral o selectivo y las NPs se mezclan con la

solución del BCP y luego el solvente es evaporado (B. J. Kim, Chiu, Yi, Pine, & Kramer, 2005; Park, Char, Park, & Hyeon, 2006). En las técnicas de *casting* el rol del solvente es el de reducir la viscosidad del sistema polimérico, apantallar las interacciones entre bloques de distinta naturaleza química y disminuir el entrelazamiento molecular para mejorar el mezclado de las NPs con el BCP. Comparado con las técnicas de *casting* (basadas en mezclado en solución), las técnicas de mezclado en fundido son en general menos efectivas y están limitadas al agregado de bajas concentraciones de NPs debido a la alta viscosidad de los polímeros fundidos (Meier et al., 2011). La combinación de las técnicas de procesamiento de *casting* y mezclado en fundido tienen ventajas y limitaciones para alcanzar las propiedades deseadas de los materiales compuestos. Por ejemplo, para el caso de compuestos a base de SBS y nanotubos de carbono el mezclado en solución da mejores propiedades eléctricas mientras que el mezclado en fundido da mejores propiedades mecánicas (Pedroni, Araujo, Felisberti, & Nogueira, 2012). Por lo tanto, la combinación de las dos técnicas de procesamiento podría resultar en una mejora en las propiedades del material compuesto. Otro ejemplo fue presentado por Ha & Thomas, (2002) para compuestos a base de poli(isopreno-*b*-butadieno-*b*-isopreno) (SIS) y silicatos laminares donde el compuesto fue obtenido en 3 etapas: mezclado en solución, *roll-casting* seguido por un recocido térmico, logrando una dispersión efectiva de las NPs como así también orientación en la matriz.

Por otra parte, la aplicación de campos externos tales como corte, térmicos, eléctricos o magnéticos, ha resultado exitosa para controlar la orientación de NPs y por lo tanto las propiedades finales de compuestos BCP-NPs (Dong Wang et al., 2012). El recocido de nanocompuestos mediante la aplicación de calor o tratamiento con solventes también puede ser útil para lograr una estructura de equilibrio (Chang & Lo, 2011). La influencia en

la localización y la orientación de las NPs en las matrices de BCP depende del campo externo aplicado. El recocido térmico es común en compuestos de BCP-NPs (Huang, Wei, Jeng, & Liang, 2007). En este caso, los compuestos obtenidos ya sea por mezclado en fundido o *casting*, son mantenidos a una temperatura constante por un cierto periodo de tiempo. El recocido aplicando un gradiente térmico puede ser beneficioso para alinear NPs en los dominios poliméricos en BCP auto-ensamblados o compuestos de BCP-NPs donde el gradiente térmico puede desencadenar un proceso de "corte suave" (Singh et al., 2013; Singh, Yager, Berry, Kim, & Karim, 2012). Por otro lado la aplicación de esfuerzos de corte a compuestos de BCP-NPs también es una herramienta efectiva de procesamiento para mejorar la orientación y distribución de las NPs como así también características estructurales tales como orden de largo alcance y transiciones orden-orden de los compuestos (Danilo J. Carastan, Amurin, Craievich, Gonçalves, & Demarquette, 2013; Kalra, Mendez, Escobedo, & Joo, 2008). Varios autores mostraron que las estructuras lamelares de BCP que no involucran NPs se alinean paralelas o perpendiculares a la dirección de corte aplicada a una velocidad de corte alta o baja, respectivamente (Chen et al., 1997; Hamley, 2000; Zipfel et al., 2002). El esfuerzo de corte puede ayudar a migrar las NPs, eliminar defectos y alinear los dominios poliméricos. El efecto de aplicar esfuerzos de corte en el control de la ubicación y alineación de las NPs en BCPs depende de las interacciones polímero-partículas, la naturaleza de los copolímeros bloque, la velocidad de corte, la anisotropía de las NPs, etc. En cuanto a la aplicación de campos eléctricos, estos pueden ser útiles para controlar la orientación de las NPs, microestructura y la dinámica de compuestos BCP-NPs (Liedel et al., 2013; Donghai Wang et al., 2003). Para el éxito en el uso de campos eléctricos para el alineamiento de BCP y compuestos BCP-NPs se necesita suficiente contraste dieléctrico entre los bloques que constituyen el copolímero. La

incorporación de NPs mejora el contraste dieléctrico y por lo tanto, puede permitir la alineación y orientación inducida por el campo eléctrico de varias estructuras compuestas ordenadas de BCP-NPs tales como lamelas y cilindros (Liedel, Pester, Ruppel, Urban, & Böker, 2012). Por último, la aplicación de campos magnéticos depende de la susceptibilidad magnética de los diferentes dominios. La diferencia en la susceptibilidad magnética entre dominios poliméricos en BCPs es generalmente baja (Majewski, Gopinadhan, & Osuji, 2012), por lo tanto resulta difícil mejorar el alineamiento de BCP ordenados con la aplicación de campos magnéticos.

4.3. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS COMPUESTAS Y ALINEAMIENTO

Para el desarrollo de películas compuestas se trabajó con un copolímero tribloque poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) con un 30 %p/p de PS y una masa molar promedio en peso (Mw) de 140.000 g/mol (Sigma-Aldrich). El solvente utilizado fue cumeno al 98 % (isopropilbenceno) (Sigma-Aldrich) por ser no preferencial para el estireno y el butadieno, y por tener una baja presión de vapor lo que al igual que en las películas sin carga permitió una evaporación lenta durante el procesamiento. Como materiales de carga se emplearon bentonita enológica (Gabriel Boulliar & Cía., Mendoza), nanopartículas de talco (Dolomita SAIC, Argentina) y montmorillonita organofílica (Nanomer I.44P, Nanocor, USA). La Tabla 4.1 resume las formulaciones estudiadas y la nomenclatura empleada. Para preparar las películas orientadas se trabajó con el equipo de *roll-casting* descrito en el Capítulo 3. La velocidad de rotación y separación entre rodillos fueron las mismas que las empleadas en películas sin cargas (15 rpm y 200 a 600 μm). Se preparó una solución de 50 g de polímero en 200 mL de cumeno (25 %p/v) a la cual se le añadió de 1 a 5 %p/p de carga (bentonita,

talco o montmorillonita), según el caso. Se preparó por un lado la solución de SBS y por otro lado una solución de las partículas con el mismo solvente. Ambas soluciones se mezclaron con un agitador magnético. Una vez obtenida la solución de SBS con la correspondiente carga para el tratamiento de *roll-casting*, se procedió de la misma manera que se presentó en el Capítulo 3. Además de las películas obtenidas mediante la técnica de *roll-casting*, también se obtuvieron películas con el mismo porcentaje de carga por *simple cast* para comparar la influencia de la orientación sobre las propiedades finales.

Tabla 4.1. Características y nomenclatura de las películas BCP-NPs

Nomenclatura	Peso [%]	Carga	Método de Procesamiento
SBS-SC0	0	-	<i>Simple cast</i>
SBS-RC0	0	-	<i>Roll-cast</i>
SBS-SC-B1	1	Bentonita	<i>Simple cast</i>
SBS-RC-B1	1	Bentonita	<i>Roll-cast</i>
SBS-SC-T1	1	Talco	<i>Simple cast</i>
SBS-RC-T1	1	Talco	<i>Roll-cast</i>
SBS-SC-M1	1	Montmorillonita	<i>Simple cast</i>
SBS-RC-M1	1	Montmorillonita	<i>Roll-cast</i>
SBS-RC-T2	2	Talco	<i>Roll-cast</i>
SBS-RC-T3	3	Talco	<i>Roll-cast</i>
SBS-SC-T5	5	Talco	<i>Roll-cast</i>
SBS-RC-T5	5	Talco	<i>Roll-cast</i>

4.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS OBTENIDAS

Las películas compuestas obtenidas fueron caracterizadas morfológicamente mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y mediante Difracción de Rayos X de Bajo Ángulo (SAXS). La influencia del agregado de cargas en la temperatura de degradación y el porcentaje de carga incorporado se obtuvo a partir de ensayos Termogravimétricos (TGA). La temperatura de transición vítrea del bloque de PS se determinó con un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC). Se evaluaron también las propiedades mecánicas mediante ensayos de tracción, la permeabilidad al vapor de agua, permeabilidad al oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y metano.

4.4.1. Caracterización morfológica

Las películas con 1 %p/p de carga se fracturaron en nitrógeno líquido, para garantizar una fractura vítrea, en dirección paralela y perpendicular a los cilindros de PS (Figura 3.7). En las películas con 5 %p/p de talco además de observar la superficie de fractura, se realizaron cortes con un crio-ultramicrotomo a -120°C con cuchilla de diamante y así estudiar primero las superficies lisas obtenidas. Para observar mejor la distribución de las partículas en la matriz, las superficies lisas fueron sometidas a un tratamiento químico para generar contraste entre la matriz polimérica y las partículas de talco. Todas las muestras se recubrieron con una capa de oro usando un metalizador de plasma de argón (sputter coater PELCO 91000). El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido LEO 40XVP (Jena, Alemania), operado a 10 kV.

El tratamiento químico aplicado a las películas compuestas está basado en los trabajos de Horst et al., (2014) y de Merchan Sandoval et al., (2015). La finalidad de este tratamiento

es degradar una delgada capa de material polimérico de la superficie tratada para que de esta manera la carga sobresalga levemente de la matriz y así visualizar con su distribución y compatibilidad. Este tratamiento consta de varias etapas. Primero se sumerge la superficie a analizar en una solución al 0,2 %v/v de KMnO_4 en H_2SO_4 concentrado (98 %p/p) durante 10 min bajo agitación constante. Luego se lava la muestra en una solución diluida de H_2SO_4 en agua destilada (30 %p/p) con agitación durante 1 minuto. A continuación se limpia el óxido de manganeso que pueda quedar adherido a la superficie sumergiendo la muestra en peróxido de hidrógeno (20 %v/v) por 15 minutos con agitación, repitiendo este tratamiento dos veces, y finalmente la muestra se lava repetidamente con acetona.

Las mediciones de SAXS de las películas con 1 %p/p de carga se realizaron en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA). El sistema de dispersión de Rayos X a bajo ángulo del INIFTA cuenta con incidencia normal y rasante, empleando un equipo modelo Xeuss motorizado con detector Pilatus 100K y módulo GISAXS y XRR (Francia) con detector bidimensional. Mediante este equipamiento se obtuvieron los patrones 2 D que fueron posteriormente convertidos a perfiles 1 D. Se analizaron muestras de 1 x 1 cm con el haz perpendicular a la dirección de flujo y en los casos que el espesor de la muestra lo permitió, se trabajó con el haz incidente paralelo a la muestra. Las muestras con distintas concentraciones de talco fueron analizadas con una cámara Kratky con ánodo de cobre y detector unidimensional en el CCT – Bahía Blanca. Al igual que para las muestras sin carga, se registraron las distribuciones de intensidad versus el ángulo θ . Las muestras de 5 x 1 cm se fijaron en un portamuestras con la dirección del haz perpendicular al plano x-y (Figura 3.7).

4.4.2. Caracterización térmica

La estabilidad térmica y el porcentaje de carga presente en las películas se determinó usando una Balanza Termogravimétrica (TGA) Discovery TGA (TA Instruments, USA). El calentamiento se llevó a cabo desde 25 a 700 °C bajo atmósfera de nitrógeno con una velocidad de 10 °C/min. Las temperaturas de transición vítrea se determinaron por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en un calorímetro Discovery DSC (TA Instruments, USA). Los ensayos se realizaron en atmósfera de nitrógeno a fin de evitar la oxidación del material y se utilizaron aproximadamente 10 mg de muestra con un barrido de temperatura desde 20 a 140 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. En todos los casos primero se realizó un calentamiento con la finalidad de borrar la historia térmica que presente el material evitando que influya en los procesos posteriores. Luego se aplicó una rampa de enfriamiento a la misma velocidad y por último un segundo calentamiento. Los resultados presentados corresponden al segundo calentamiento.

4.4.3. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de tracción se midieron en una máquina de ensayos universales Instron 3369. Las muestras ensayadas se cortaron con un sacabocado tipo hueso según norma ASTM D638-03 Tipo V (longitud: 3 cm, ancho: 0,4 cm y espesor: 0,2 a 0,6 cm) (Figura 4.1). Las probetas fueron cortadas de forma perpendicular y paralela a los cilindros de PS. El comportamiento de la curva de tensión-deformación se obtuvo en ambas direcciones, paralelo y perpendicular a los cilindros de PS, utilizando una velocidad de deformación de 10 mm/min. Se ensayaron al menos tres muestras para cada dirección. Solo se discutirán los resultados de los módulos de Young paralelo y perpendicular (E_0 y E_{90}) a los cilindros de PS y su relación (E_0/E_{90}) que indican el grado de anisotropía del material.

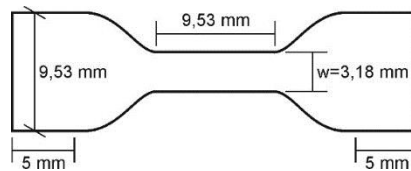


Figura 4.1. Probeta para ensayo de tracción.

4.4.4. Ensayos de permeabilidad

La permeabilidad al vapor de agua se midió en un permeador PERMATRAN-W® Modelo 3/33 (Mocon Inc., EE. UU.). Las películas ensayadas se colocaron en una celda dividida en dos cámaras separadas por la muestra. La cámara interna se llena con nitrógeno (gas portador) y la cámara externa con vapor de agua (gas de prueba). Las moléculas de agua difunden a través de la película a la cámara interna y se registra la transmisión de vapor de agua (WVTR). Las mediciones se realizaron a 25 °C y las películas se sometieron a un gradiente de presión parcial de vapor de agua. La permeabilidad al vapor de agua (WVP) se calculó a partir de los valores de WVTR obtenidos utilizando la Ecuación 4.1:

$$WVP = \frac{e \cdot WVTR}{\Delta p} \quad (4.1)$$

donde e es el espesor de la película [m] y Δp es la diferencia de presión parcial a través de la película [Pa].

La permeabilidad al oxígeno se obtuvo a 25 °C usando un permeador Mocon OX-Tran2/20 (Mocon Inc., EE. UU.) basado en el método estándar ASTM D3985-95. La celda de prueba está compuesta por dos cámaras separadas por la muestra. En un lado de la película fluye oxígeno al 100 %, y en el otro lado nitrógeno (98 % de N₂ y 2 % de H₂).

Todas las propiedades de barrera se determinaron al menos por triplicado. Se usó un enmascaramiento de las muestras con papel de aluminio pre cortado, dejando un área de película descubierta de 1,2 cm².

Los ensayos de permeabilidad al metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) y nitrógeno (N₂) se realizaron en Laboratorio de Separación con membranas poliméricas (PAM) y en el Centro de Excelencia de Gas Natural (CEGN), durante una estadía realizada en el Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) - Universidad Federal do Rio de Janeiro. Para las mediciones se emplearon equipos fabricados en el laboratorio (Figura 4.2).

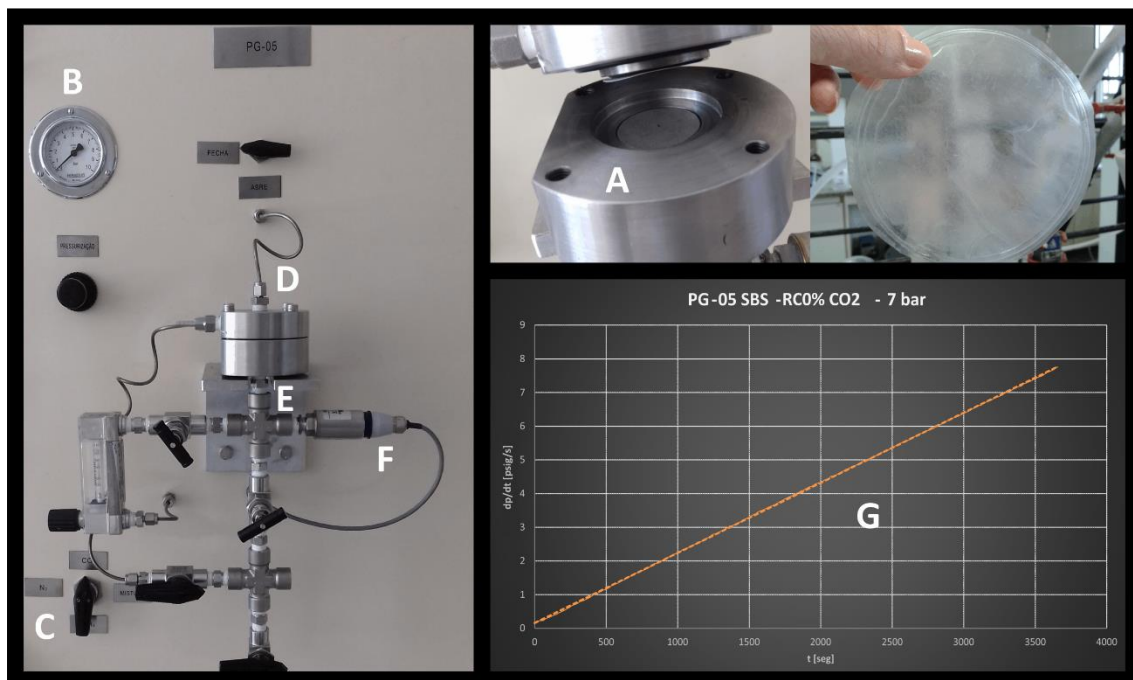


Figura 4.2. a) Equipo de permeación a diferentes gases, **b)** celda de permeación y **c)** registro.

La muestra es colocada en la celda de permeación (A), se ajusta de manera que no tenga pérdidas, se establece la presión de trabajo (B) y se selecciona el gas a ensayar (C). El gas ingresa por la parte superior (D) y el permeado, que pasa a través de la membrana (E), se

registra en una computadora por las mediciones de un sensor de presión acoplado a la celda de permeación (F). El registro se lleva a cabo hasta alcanzar el estado estacionario con una pendiente lineal (G) a partir de la cual se calcula la permeabilidad de la película al gas ensayado empleando la Ecuación 4.2. Con estas determinaciones se realizaron cálculos teóricos de la selectividad de las películas a los gases ensayados mediante la relación de permeabilidad de los mismos.

$$P = 10^{-10} \cdot \frac{dp}{dt} \cdot \frac{V_{sist} \cdot T_{CNPT} \cdot e}{A_{perm} \cdot p_{sist} \cdot T_{amb}} \quad (4.2)$$

P es la permeabilidad [Barrer], V_{sist} corresponde al volumen del sistema [cm^3], T_{CNPT} es la temperatura en condiciones normales de presión y temperatura [K], e es el espesor de la película [cm], A_{perm} es el área de permeación, p_{sist} es la presión de trabajo del sistema [cmHg] y T_{amb} es la temperatura ambiente [K]. El coeficiente de permeabilidad en membranas poliméricas se expresa en una variedad de sistema de unidades (Stern, 1968) y se reporta comúnmente en Barrers ($1 \text{ Barrer} \equiv 1 \times 10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \text{ (CNPT) cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$).

La habilidad de una membrana para separar dos gases, por ejemplo nitrógeno y metano, es medida por la relación de sus permeabilidades. La selectividad de la membrana α_{N_2/CH_4} se obtiene a partir de la ecuación 4.3:

$$\alpha_{N_2/CH_4} = \frac{P_{N_2}}{P_{CH_4}} \quad (4.3)$$

donde P_{N_2} corresponde a la permeabilidad de la membrana al nitrógeno y P_{CH_4} la permeabilidad de la membrana al metano (Buonomenna et al., 2012). El término de

selectividad α_{CH_4/N_2} (Ecuación 4.4) para una membrana selectiva al metano es el recíproco de la ecuación 4.3:

$$\alpha_{CH_4/N_2} = \frac{P_{CH_4}}{P_{N_2}} \quad (4.4)$$

Los polímeros vítreos tienden a permear nitrógeno preferencialmente con una selectividad máxima esperada de $\alpha_{N_2/CH_4} \approx 2,5$; mientras que los polímeros gomosos tienden a permear el metano preferencialmente con un máximo de selectividad esperada de $\alpha_{CH_4/N_2} \approx 3,5$ (Baker & Lokhandwala, 2008; Lokhandwala et al., 2010).

4.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.5.1. Películas orientadas con 1 %p/p carga

4.5.1.1. Caracterización Morfológica

Al igual que en el Capítulo 3, los resultados de las muestras orientadas se presentan en curvas normalizadas respecto al vector de dispersión máximo $q_{\text{máx}}$. Las mediciones de SAXS realizadas a las películas compuestas se muestran en la Figura 4.3. Para las tres películas compuestas orientadas, el patrón de dispersión no se modificó respecto al del SBS puro (SBS-RC0), mostrando una morfología de cilindros empaquetados hexagonalmente caracterizado por los picos de difracción $\sqrt{3}$ y $\sqrt{7}$. Al igual que para los resultados presentado en el Capítulo 3 para las mezclas de SBS-PS, se nota nuevamente la ausencia del pico $\sqrt{4}$, característico de la morfología cilíndrica.

Con el valor del pico primario de cada curva se determinó el parámetro de red (a) (Ecuación 3.1) y la distancia entre dominios (d) (Ecuación 3.2) que se presentan en la Tabla 4.2. Los valores obtenidos están en concordancia con lo observado en la Figura 4.3 donde se

observa que prácticamente no se modificó la curva de dispersión con respecto a la muestra orientada sin carga.

Tabla 4.2. Parámetros obtenidos de las curvas SAXS de las películas compuestas orientadas.

Muestra	$q_{\text{máx}}$ [nm ⁻¹]	a [nm]	d [nm]
SBS-RC0	0,2137	29,4	34,0
SBS-RC-M1	0,2137	29,4	34,0
SBS-RC-B1	0,2085	30,1	34,8
SBS-RC-T1	0,2137	29,4	34,0

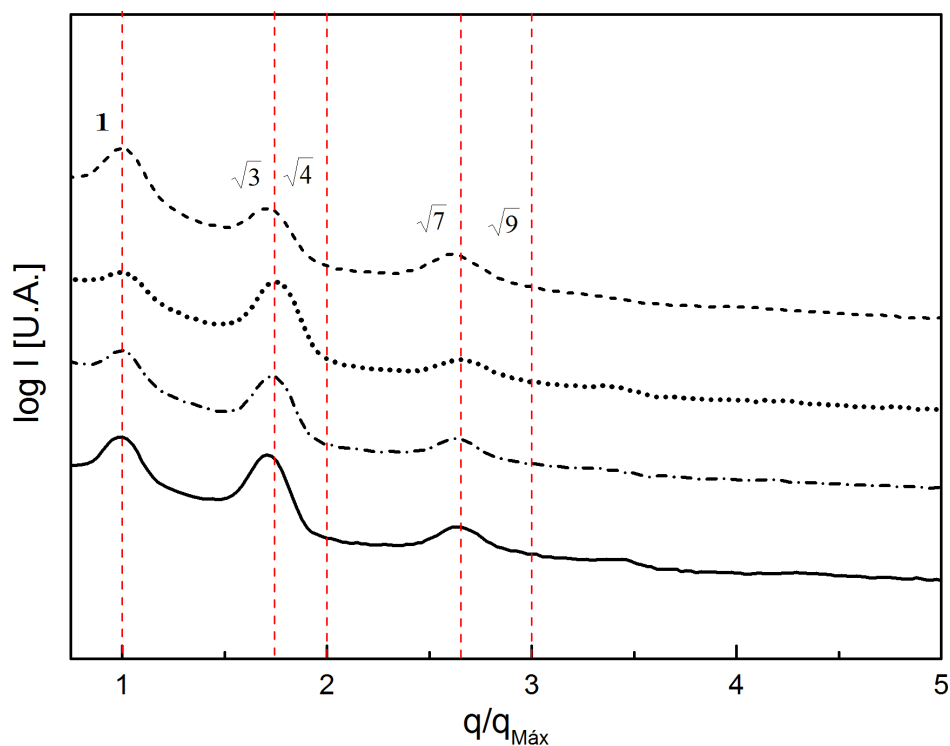


Figura 4.3. Distribución del logaritmo de la intensidad en función del vector de dispersión normalizado de las películas orientadas con 1 % de carga. Las curvas fueron desplazadas verticalmente para mayor claridad. Símbolos: (—) SBS-RC0, (—·—) SBS-RC-M1, (···) SBS-RC-B1 y (-·-·) SBS-RC-T1.

Las primeras tres imágenes de la Figura 4.4 corresponden a la muestra orientada sin carga y fueron presentadas en el capítulo 3 (3.6.2.1). Todas las imágenes fueron tomadas con el haz perpendicular a los cilindros. En las muestras con las cargas minerales, se observa un alto grado de orientación inducido por la técnica de *roll casting*. En estas mismas imágenes se puede observar que los picos de dispersión son prácticamente iguales a los hallados en la muestra orientada sin carga.

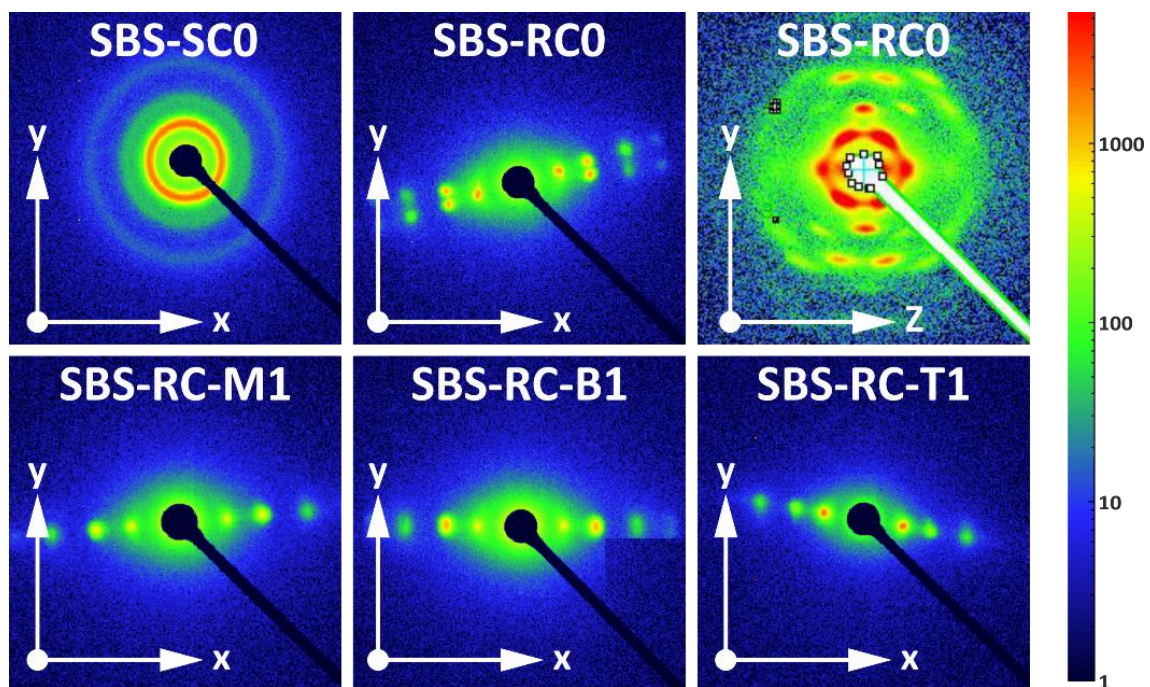


Figura 4.4. Patrones SAXS 2D de las películas orientadas compuestas.

Continuando con la caracterización morfológica, se realizaron diferentes magnificaciones de las zonas de fractura para estudiar la morfología de las películas compuestas. De las micrografías realizadas se observan estructuras típicas de matrices elastoméricas. Morfologías similares fueron reportadas por Lietz et al., (2007) estudiando copolímeros bloque de SBS reforzados con nanoarcillas. Este carácter se atribuyó al alto porcentaje de polibutadieno (70 %p/p) en el SBS empleado en este estudio. En particular, la irregularidad

de la sección transversal observada para el SBS puro (SBS-RC0) también se relacionó con las características de estas matrices (Figura 4.5.a). Las imágenes SEM de la muestra SBS-RC-T1 sugieren que las nanopartículas de talco tuvieron una orientación preferencial en la dirección de flujo (Figura 4.5.d). En las imágenes de la película con 1 %p/p de bentonita (SBS-RC-B1) también se observó una mayor cantidad de partículas en la dirección de los cilindros de PS paralela a la fractura pero las partículas en este caso fueron de mayor tamaño formando también aglomerados (Figura 4.5.c). Por último para la muestra conteniendo montmorillonita (SBS-RC-M1) no se pudo determinar una orientación preferencial de las partículas en las imágenes analizadas (Figura 4.5.b).

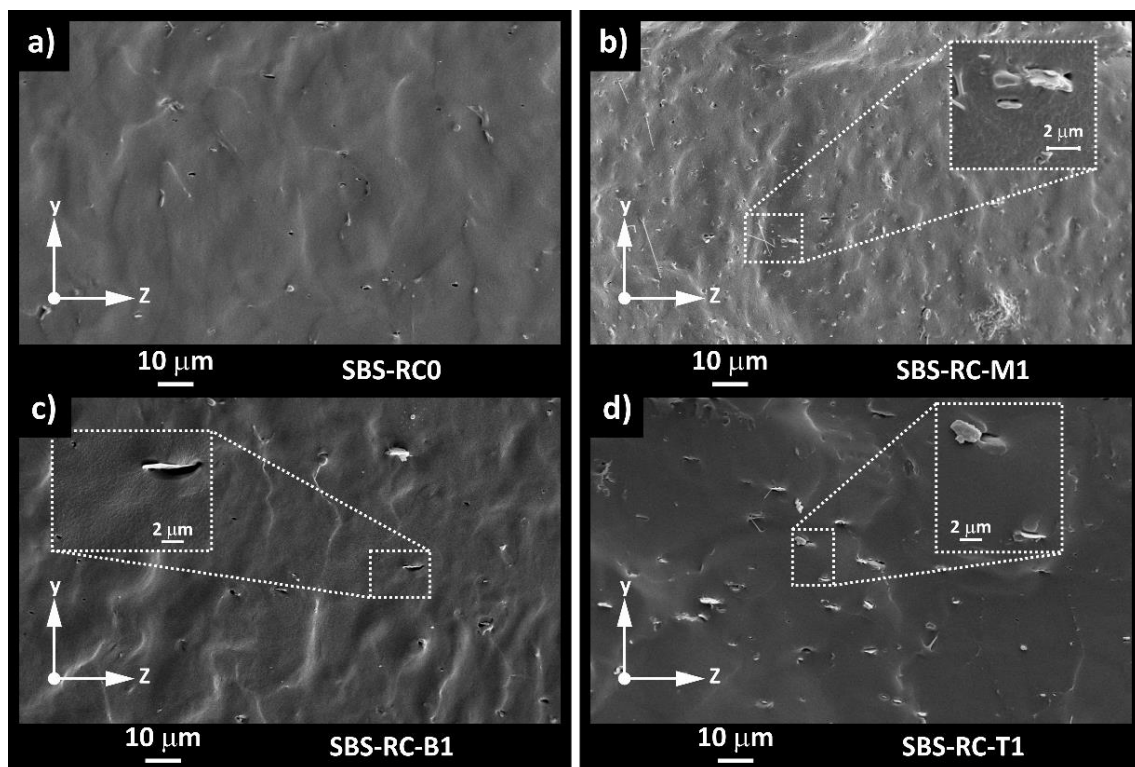


Figura 4.5. Micrografías SEM de a) SBS-RC0, b) SBS-RCM1, c) SBS-RCB1 y d) SBS-RCT1.

4.5.1.2. Propiedades térmicas:

El contenido de carga incorporado en las matrices poliméricas se determinó mediante termogravimetría ya que las cargas empleadas no se degradan en el rango de temperatura ensayado. Los termogramas obtenidos se muestran separados en las Figuras 4.6 y 4.7 para el caso de las películas orientadas por *roll-cast* y las no orientadas (*simple cast*) respectivamente, para mayor claridad. Para ambos casos la degradación comienza levemente a menores temperaturas en las muestras cargadas con 1 %p/p de talco. Para el resto de las muestras, orientadas y sin orientar, las temperaturas de degradación son muy similares a la matriz de SBS indicando por lo tanto que el método de obtención y el agregado de partículas minerales no modifican apreciablemente la estabilidad térmica. Se puede observar también en ambas figuras, que el material residual se encuentra entre 1 y 1,2 % en concordancia con la cantidad de carga empleada en la preparación de las películas y que para 500 °C tanto el SBS-RC0 como sus compuestos fueron degradados casi completamente en concordancia con lo hallado por Lu et al., (2009).

Respecto a los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (Figura 4.8), todas las películas exhibieron una temperatura de transición vítrea del bloque de PS cercana a 100 °C (Adedeji et al., 1996). Al igual que para el caso de la temperatura de degradación, el método de obtención y el agregado de partículas minerales no modifica significativamente la temperatura de transición vítrea del PS en el SBS. En la Tabla 4.3 se presentan las temperaturas de transición vítrea, de degradación al 50 % y también el porcentaje de masa residual de todas las películas compuestas.

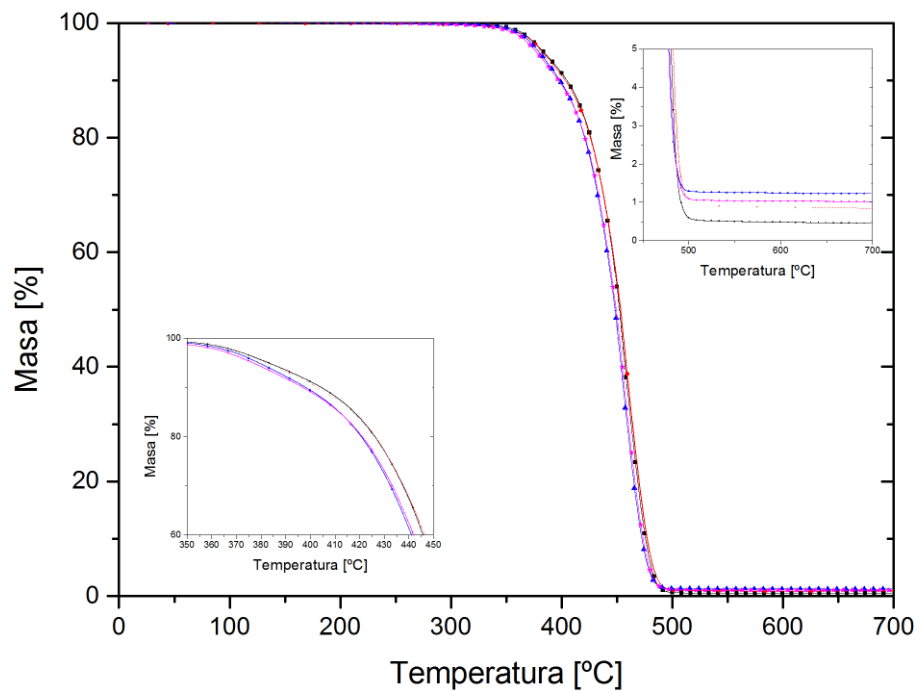


Figura 4.6. Curvas de masa en función de la temperatura de las películas orientadas con 1 % de carga. Símbolos: (-●-) SBS-RCO, (-■-) SBS-RCB1, (-▲-) SBS-RCT1 y (-★-) SBS-RCM1.

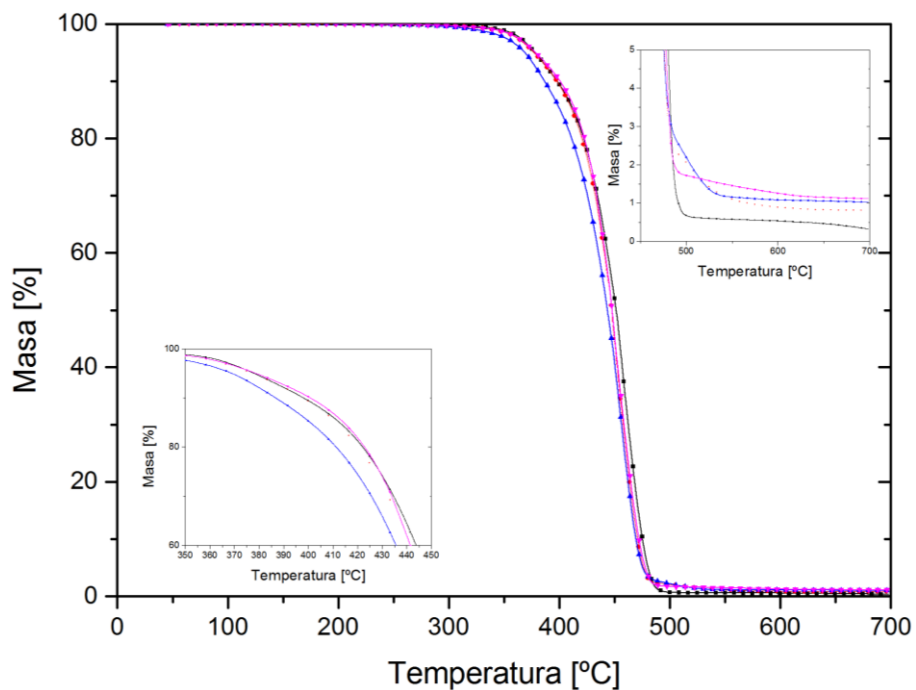


Figura 4.7. Curvas de masa en función de la temperatura para de las películas sin orientar con 1 % de carga. Símbolos: (-■-) SBS-SC0, (-●-) SBS-SCB1, (-▲-) SBS-SCT1 y (-★-) SBS-SCM1.

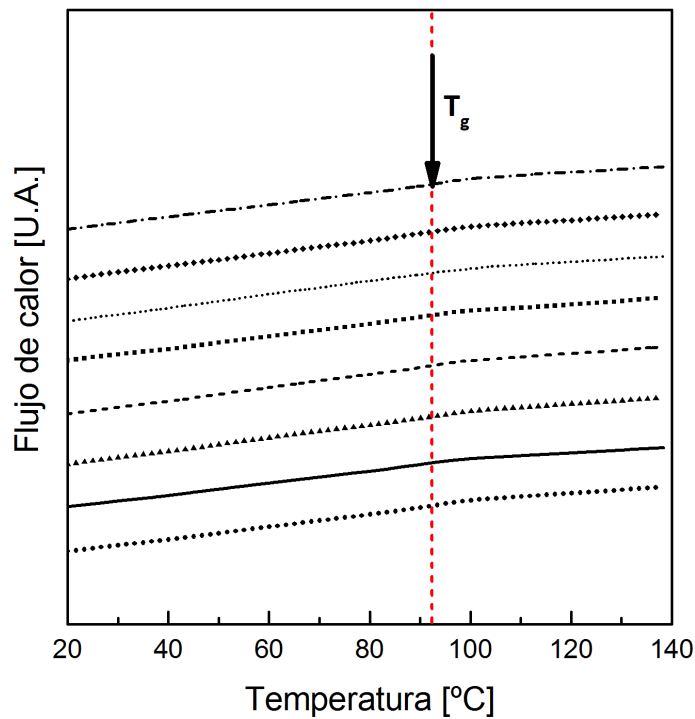


Figura 4.8. Flujo de calor (endo up) en función de la temperatura correspondiente al segundo calentamiento de las películas compuestas con 1 % de carga. Las curvas fueron desplazadas verticalmente para mayor claridad. Símbolos: (●) SBS-SC0, (—) SBS-RC0, (▲) SBS-SC-B1, (---) SBS-RC-B1, (■) SBS-SC-T1, (⋯) SBS-RC-T1, (◆) SBS-SC-M1 y (-.-) SBS-RC-M1.

Tabla 4.3. Temperaturas de transición vítrea y degradación de películas con 1 % de carga.

Nomenclatura	T_g [°C]	$T_{d_{50\%}}$ [°C]	Masa residual [%]
SBS-SC0	92,6	451,5	-
SBS-RC0	91,9	452,2	-
SBS-SC-B1	91,6	447,2	0,97
SBS-RC-B1	92,7	447,5	1,12
SBS-SC-T1	92,7	443,5	1,03
SBS-RC-T1	91,9	448,2	1,23
SBS-SC-M1	91,6	447,7	1,11
SBS-RC-M1	92,8	449,0	1,02

4.5.1.3. Propiedades mecánicas

En la Tabla 4.4 se presentan los valores de los módulos de Young. El módulo a lo largo de la dirección de alineamiento de los cilindros de PS se identificó como E_0 y el módulo de Young perpendicular a la dirección de alineamiento de los cilindros se identificó como E_{90} . La relación de estos módulos (E_0/E_{90}) es una medida del grado de orientación macroscópico de las películas obtenidas. Para las muestras cargadas con talco y bentonita el módulo elástico en la dirección de los cilindros no varió con respecto a la muestra sin carga teniendo en cuenta los errores en las mediciones y el módulo E_{90} tuvo una leve variación para la muestra cargada con talco. Se observaron variaciones significativas para la muestra SBS-RC-M1, donde el valor del módulo en la dirección de los cilindros disminuyó en un 20 % respecto a la muestra sin carga y el módulo en la dirección perpendicular a los cilindros aumentó en un 34 %. Respecto a la relación de módulos se determinó un buen grado de anisotropía de las películas SBS-RC-B1 y SBS-RC-T1 siendo mejor para el segundo caso. En cuanto a la muestra cargada con montmorillonita esta relación disminuyó severamente producto de las variaciones en los módulos medidos. Para todos los casos, en las muestras obtenidas por *simple cast* se obtuvieron valores de relación de módulos (E_0/E_{90}) cercanos a 1 lo que corresponde a muestras isotrópicas.

Tabla 4.4. Módulos de Young de las películas compuestas.

Muestra	Espesor [mm]	E_0 [MPa]	E_{90} [MPa]	E_0/E_{90}
SBS-RC0	0,30	247 ± 13	6,5 ± 0,5	38,1
SBS-RCB1	0,33	240 ± 5	7,3 ± 1,1	33,1
SBS-RCT1	0,21	254 ± 12	5,5 ± 0,1	46,0
SBS-RCM1	0,22	198 ± 9	8,7 ± 0,3	22,6

4.5.1.4. Ensayos de permeabilidad

En la Tabla 4.5 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos de permeación al vapor de agua y al oxígeno. Según Ha et al., (2005) la obtención de películas compuestas orientadas macroscópicamente debería tener un gran impacto en las propiedades de barrera de elastómeros termoplásticos. A excepción de las películas cargadas con bentonita, todas las películas obtenidas por *roll-cast* presentaron menores valores de permeabilidad al vapor de agua (WVP) que las obtenidas por *simple cast*. Se obtuvo aproximadamente un 20 % de disminución para la muestra SBS-RC0, 30 % para SBS-RC-T1 y un 10 % para el caso de la muestra SBS-RC-M1. La mayor disminución de la WVP para la muestra cargada con talco podría atribuirse principalmente a la trayectoria tortuosa para la difusión del vapor de agua debido a las partículas de talco impermeables y la buena distribución de la carga mineral en su contenido más bajo (Buzarovska, Bogoeva-Gaceva, & Fajgar, 2016; Ninago et al., 2017), además de la orientación macroscópica de las películas por el procesamiento (*roll-casting*).

Por otro lado, para los ensayos de permeación al oxígeno se observaron variaciones porcentuales similares a las halladas para WVP. La muestra orientada sin carga disminuyó su permeación al oxígeno en un 26 %, la muestra SBS-RC-T1 en un 20 % y la muestra SBS-RC-M1 en un 10 %. La adición de cargas inorgánicas a matrices poliméricas generalmente reduce la permeabilidad a los gases debido al incremento de la tortuosidad del camino de difusión que el gas penetrante debe hacer para atravesar la membrana (N. P. Patel, Miller, & Spontak, 2004). Una excepción a esta regla ocurre cuando las partículas de relleno interrumpen el empaquetamiento de las cadenas poliméricas generando un incremento en el volumen libre local (N. P. Patel et al., 2004) que puede explicar el comportamiento

anómalo de la muestra cargada con bentonita que no se vio modificada respecto al alineamiento ni al agregado de carga.

Tabla 4.5. Valores de permeabilidad al vapor de agua de las películas compuestas.

Muestra	Permeabilidad al O ₂ [cc·mil/m ² ·día]	Permeabilidad al O ₂ [Barrer]	Permeación al vapor de agua [cc·mil/m ² ·día]	WVP x 10 ¹¹ promedio [g/m·s·Pa]
SBS-RC0	70400 ± 2000	27 ± 1	167 ± 4	3,11 ± 0,1
SBS-SC0	94900 ± 3500	37 ± 1	212 ± 28	3,94 ± 0,5
SBS-RCB1	82600 ± 2100	32 ± 1	154 ± 1	2,86 ± 0,0
SBS-SCB1	84800 ± 6300	33 ± 2	136 ± 2	2,52 ± 0,0
SBS-RCT1	73300 ± 4700	28 ± 2	141 ± 0	2,63 ± 0,0
SBS-SCT1	92000 ± 7600	36 ± 3	200 ± 18	3,71 ± 0,3
SBS-RCM1	75300 ± 1400	29 ± 1	153 ± 9	2,84 ± 0,2
SBS-SCM1	83400 ± 2100	32 ± 1	170 ± 6	3,16 ± 0,1

4.5.2. Películas ordenadas con distintos porcentajes de talco

4.5.2.1. Caracterización morfológica

Las curvas obtenidas de SAXS se muestran en la Figura 4.9. El patrón de difracción no se ve afectado con el agregado de 1 %p/p de partículas de talco pero a medida que se incrementa el porcentaje de carga, los picos característicos del empaquetamiento hexagonal de los cilindros, especialmente el correspondiente a $\sqrt{3}$, tienden a desaparecer. La ausencia de picos de Bragg superiores se puede interpretar en términos de una pérdida del orden de largo alcance cuando se incrementa el porcentaje de carga (C. Wang, 2001). Estos resultados están en concordancia con los obtenidos en los ensayos mecánicos de tracción, donde a medida que aumenta la carga disminuye la relación de módulos que es un

indicativo del grado de ordenamiento de la película. Nuevamente se presentan en la Tabla 4.6 los valores del parámetro de red a y la distancia entre cilindros d . Con el agregado de hasta 1 %p/p de talco estos parámetros no varían pero a medida que aumenta la concentración de talco agregado, la distancia entre dominios también se incrementa.

Tabla 4.6. Parámetros obtenidos de las curvas SAXS de las películas orientadas con distintas concentraciones de talco.

Muestra	$q_{\text{máx}}$ [nm ⁻¹]	a [nm]	d [nm]
SBS-RC0	0,2137	29,4	34,0
SBS-RC-T1	0,2137	29,4	34,0
SBS-RC-T2	0,1851	34,0	39,2
SBS-RC-T3	0,1940	32,4	37,4
SBS-RC-T5	0,1797	35,0	40,4

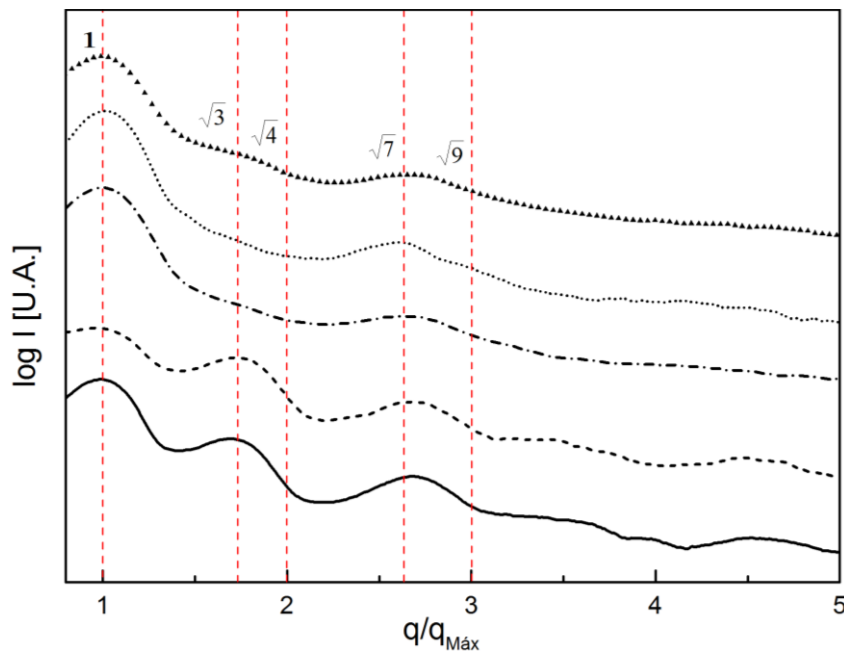


Figura 4.9. Distribución del logaritmo de la intensidad en función del vector de dispersión normalizado de las películas orientadas con distinto porcentaje de talco. Las curvas fueron desplazadas verticalmente para mayor claridad. Símbolos: (—) SBS-RC0, (---) SBS-RC-T1, (-·-) SBS-RC-T2, (···) SBS-RC-T3 y (▲) SBS-RC-T5.

En la Figura 4.10 se presentan micrografías SEM realizadas a la muestra SBS-RC-T5 con distintas preparaciones para su observación mediante SEM. En la Figura 4.10.a la superficie fue obtenida por corte a $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ con crio-ultramicrotomo, en la misma se observa una alineación preferencial de las partículas de talco con la dirección de flujo. La Figura 4.10.b corresponde a la superficie obtenida por corte con crio-ultramicrotomo a $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ y tratada químicamente para generar contraste entre las partículas y la matriz y así poder observar mejor la disposición y compatibilidad de las mismas. En esta figura al igual que en la anterior se observa el alineamiento de las partículas como así también una buena adhesión de las mismas a la matriz. Por último en la Figura 4.10.c se presenta la superficie de fractura de la muestra donde, para los tamaños mayores de partículas y aglomerados, se observa un fenómeno de *pull-out* ocurrido durante la fractura en frío generando pequeños vacíos en la matriz (Ninago et al., 2017).

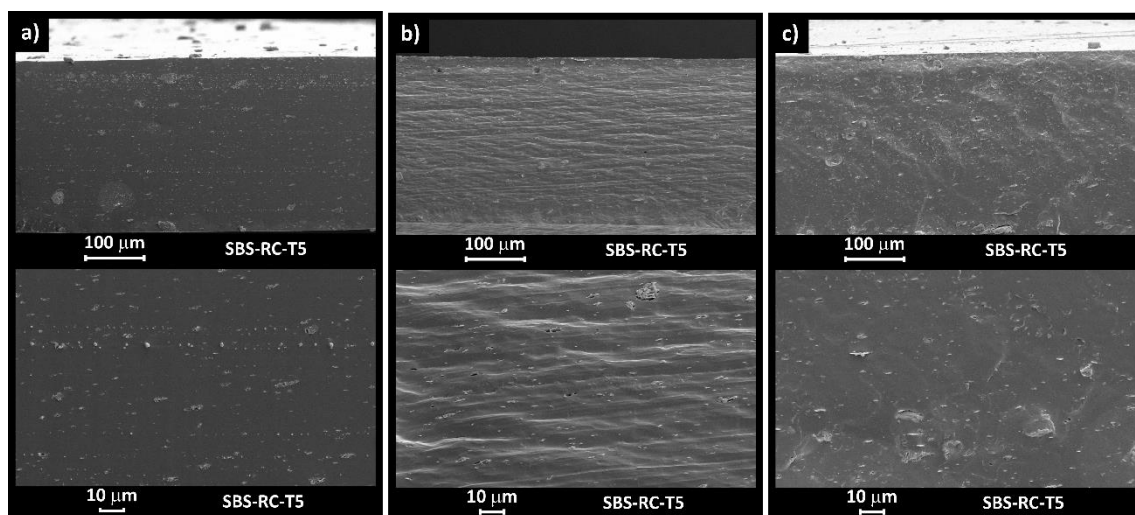


Figura 4.10. Micrografías SEM de la película compuesta conteniendo un 5 %p/p de talco (SBS-RC-T5): **a)** frentada, **b)** frentada y atacada químicamente y **c)** crio-fracturada.

4.5.2.2. Propiedades mecánicas

En la Figura 4.11 se presentan las curvas de tensión-deformación de las películas compuestas con distintas cargas de talco (0, 1, 2, 3 y 5 %p/p) ensayadas en la dirección paralela al eje de los cilindros de PS (Figura 4.7). En todas las curvas se pudo observar el fenómeno de “necking” con mínimas variaciones en el punto de fluencia a excepción de la película SBS-RC-T2 que puede deberse a un menor alineamiento de los cilindros, lo cual se ve reflejado en los módulos E_0 hallados para esta muestra. Como se mencionó en los ensayos de SAXS, al aumentar la carga disminuye el orden de largo alcance lo cual se refleja en la relación de módulos (E_0/E_{90}) calculados de los valores obtenidos en los ensayos de tracción donde se ve una disminución de las mismas con una tendencia lineal (Figura 4.12).

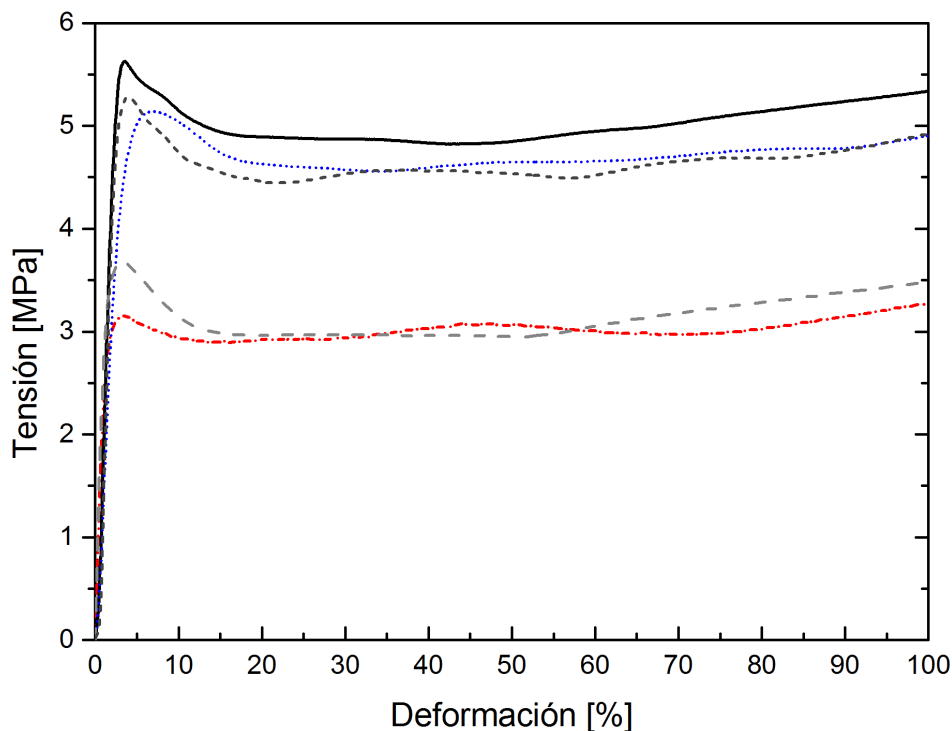


Figura 4.11. Curvas tensión-deformación de las películas orientadas con distinto % de talco en la dirección paralela al eje de los cilindros de PS. Ampliación de la curva en el rango 0 – 100 %. Símbolos: (—) SBS-RC0, (---) SBS-RC-T1, (···) SBS-RC-T2, (- - -) SBS-RC-T3 y (-·-·) SBS-RC-T5.

A excepción de la muestra SBSRC-T1, los compuestos de SBS-RC-T exhibieron módulos E_0 menores al correspondiente a la matriz SBS-RC0, debido principalmente a una menor orientación de los cilindros en la película compuesta. Resultados similares fueron hallados para compuestos orientados de SBS y arcilla (Ha et al., 2005). En cuanto al módulo de la matriz (E_{90}), nuevamente a excepción de la película cargada con 1 % de talco, E_{90} aumentó con la adición de mayores porcentajes de talco, obteniéndose el mayor aumento para la película cargada con 5 % de talco. El módulo de Young de compuestos de BCP-NPs puede aumentar continuamente con el incremento del porcentaje de carga cuando las partículas se confinan dentro de un dominio particular en vez de distribuirse de manera aleatoria (Anastasiadis, Chrissopoulou, & Frick, 2008).

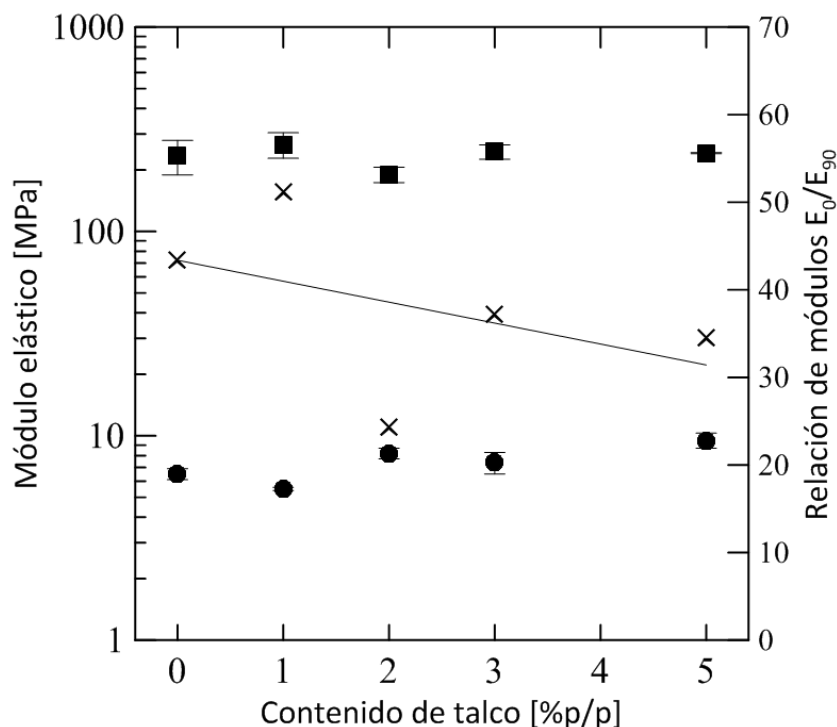


Figura 4.12. Módulos elásticos paralelo (E_0) y perpendicular (E_{90}) a la dirección de los cilindros de PS y relación de ambos (E_0/E_{90}). Símbolos: (■) E_0 , (●) E_{90} y (x) E_0/E_{90} .

4.5.2.3. Ensayos de permeabilidad

Al igual que lo observado en las películas con 1 % de talco, al aumentar el porcentaje de carga es posible modificar la permeabilidad de las películas tanto al vapor de agua como al oxígeno. Los mejores resultados de propiedades de barrera se observaron en la película alineada con 5 % de talco (Tabla 4.7.), con una disminución a la permeabilidad al O₂ de casi un 15 % y una disminución a la permeabilidad al vapor de agua de un 30 %.

Tabla 4.7. Valores de permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno de las películas con distintas concentraciones de talco.

Muestra	Permeabilidad al O ₂ [cc·mil/m ² ·día]	Permeabilidad al O ₂ [Barrer]	Permeación al vapor de agua [cc·mil/m ² ·día]	WVP x 10 ¹¹ promedio [g/m·s·Pa]
SBS-RC0	70400 ± 2000	27 ± 1	167 ± 4	3,11 ± 0,1
SBS-SC0	94900 ± 3500	37 ± 1	212 ± 28	3,94 ± 0,5
SBS-RC-T1	73300 ± 4600	28 ± 2	141 ± 0	2,63 ± 0,0
SBS-SC-T1	92000 ± 7600	36 ± 3	200 ± 18	3,71 ± 0,3
SBS-RC-T2	83900 ± 3900	32 ± 1	137 ± 6	2,54 ± 0,1
SBS-RC-T3	73400 ± 1800	28 ± 1	141 ± 2	2,63 ± 0,0
SBS-RC-T5	61800 ± 5600	24 ± 2	129 ± 3	2,40 ± 0,1
SBS-SC-T5	77200 ± 8100	30 ± 3	131 ± 15	2,44 ± 0,3

Continuando el análisis con la muestra alineada con 5 % de talco (SBS-RC-T5), se realizaron ensayos de permeabilidad a diferentes gases en el Laboratorio de Membranas Poliméricas de la Universidad Federal de Río de Janeiro. Se midió la permeabilidad a distintos gases: nitrógeno (N₂), metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) y también al oxígeno (O₂) y así de esta manera poder calcular la selectividad teórica (α). La mayoría de los ensayos se realizaron a 2, 4 y 7 bar de presión y se presentan en la Tabla 4.8 donde también se incluyen

los resultados para las muestras sin talco, alineada y sin alinear. Los valores corresponden al promedio de los resultados determinados para cada muestra. Para la muestra SBS-RC0 la orientación disminuyó la permeabilidad al N_2 , O_2 y CO_2 siendo mayor la disminución a mayores presiones (N_2 : 27 % a 7 bar, O_2 : 16 % a 4 bar y CO_2 : 8 % a 7 bar). Por el contrario, la orientación macroscópica aumentó la permeabilidad al CH_4 . En cuanto a la muestra orientada con 5 % de talco (SBS-RC-T5), se observó el mismo comportamiento con disminuciones de la permeabilidad de N_2 : 30 % a 4 bar, O_2 : 10 % a 2 bar y CO_2 : 24 % a 4 bar. Para el caso del CH_4 , por el contrario el alineamiento dio lugar a un aumento en la permeabilidad principalmente para las muestras sin carga siendo un 40 % más permeable a 4 y 7 bar de presión que la muestra obtenida por *simple cast*. Realizando una comparación entre las muestras SBS-RC0 y SBS-RC-T5, el agregado de 5 % de talco disminuyó la permeabilidad al N_2 , O_2 y CO_2 , no siendo así para el caso de CH_4 . De los resultados de los ensayos de permeación se pudieron determinar las selectividades (α) de las películas como membranas de separación para distintos pares de gases (Tabla 4.9) debido a su permeabilidad selectiva. Los mejores valores de selectividad se obtuvieron para los pares α_{CO_2/N_2} , α_{CH_4/N_2} y α_{CO_2/O_2} . En la literatura hay pocos reportes de permeabilidad a los gases de membranas de SBS. Bazzarelli et al., (2011) reportaron valores de selectividades de 17,7 para CO_2/N_2 y 3,1 para CH_4/N_2 . Song et al., (2010) reportaron para membranas a base de SBS y PPO valores de 17,9 para CO_2/N_2 y 2,2 para CH_4/N_2 . Peters et al., (2008) obtuvieron valores de 2,34 para O_2/N_2 y 13,37 para CO_2/O_2 . Todos los valores reportados por los autores antes mencionados se encuentran muy por debajo de los obtenidos para las películas orientadas desarrolladas en esta tesis, siendo los valores a destacar todos los obtenidos de α_{CO_2/N_2} para las muestras orientadas con y sin carga. También los valores α_{CH_4/N_2} y α_{CO_2/O_2} especialmente los de la muestra orientada sin carga. Buonomenna et al., (2012) reportan valores de 39,7 y 5,1 para CO_2/N_2 y CH_4/N_2 , respectivamente, que

corresponden a los valores más altos reportados para membranas de SBS, trabajando con un SBS con 28 % PS. Los valores analizados son similares a los de Buonomenna et al., (2012) e inclusive el correspondiente al par CH₄/N₂ superior en casi un 60 %, lo que hace a esta membrana una excelente candidata para la remoción de nitrógeno de corrientes de gas natural, como así también su permeabilidad selectiva al par CO₂/N₂ hace a esta membrana una buena candidata para la captura de dióxido de carbono post combustión.

Tabla 4.8. Valores de permeabilidad a diferentes gases de las películas con 5 % de talco.

Muestra	Permeabilidad al N ₂ [Barrer]			Permeabilidad al O ₂ [Barrer]	
	Presión [bar]			Presión [bar]	
	2	4	7	2	4
SBS-RC0	6,2 ± 0,2	7,9 ± 0,4	10,2 ± 1,1	30 ± 1	22 ± 1
SBS-SC0	7,2 ± 0,1	8,7 ± 0,3	14,0 ± 0,4	36 ± 2	27 ± 1
SBS-RC-T5	-	6,6 ± 0,5	6,9 ± 0,4	29 ± 1	34 ± 1
SBS-SC-T5	-	9,4 ± 0,1	7,7 ± 0,5	33 ± 3	36 ± 5

Muestra	Permeabilidad al CO ₂ [Barrer]			Permeabilidad al CH ₄ [Barrer]		
	Presión [bar]			Presión [bar]		
	2	4	7	2	4	7
SBS-RC0	246 ± 4	232 ± 6	218 ± 8	50 ± 1	50 ± 2	-
SBS-SC0	250 ± 3	248 ± 3	237 ± 3	36 ± 1	36 ± 1	-
SBS-RC-T5	178 ± 6	167 ± 2	198 ± 2	36 ± 1	38 ± 1	40 ± 0
SBS-SC-T5	207 ± 9	218 ± 1	216 ± 5	31 ± 1	39 ± 0	44 ± 1

Tabla 4.9. Selectividades teóricas a distintos pares de gases de las películas obtenidas.

Muestra	Selectividad CO ₂ /N ₂			Selectividad CH ₄ /O ₂	
	Presión [bar]			Presión [bar]	
	2	4	7	2	4
SBS-RC0	40 ± 1	29 ± 2	21 ± 2	1,6 ± 0,0	2,2 ± 0,1
SBS-SC0	35 ± 1	28 ± 1	17 ± 0	1,0 ± 0,0	1,3 ± 0,0
SBS-RC-T5	-	25 ± 2	29 ± 2	1,2 ± 0,5	1,1 ± 0,0
SBS-SC-T5	-	23 ± 0	28 ± 2	0,9 ± 0,1	1,1 ± 0,2

Muestra	Selectividad CO ₂ /CH ₄			Selectividad CH ₄ /N ₂		
	Presión [bar]			Presión [bar]		
	2	4	7	2	4	7
SBS-RC0	4,9 ± 0,1	4,7 ± 0,2	-	8,1 ± 0,2	6,3 ± 0,4	-
SBS-SC0	7,0 ± 0,1	6,9 ± 0,2	-	4,9 ± 0,1	4,1 ± 0,2	-
SBS-RC-T5	4,9 ± 0,2	4,4 ± 0,1	4,9 ± 0,2	-	5,8 ± 0,5	5,8 ± 0,3
SBS-SC-T5	6,7 ± 0,3	5,6 ± 0,0	4,9 ± 0,1	-	4,2 ± 0,0	5,7 ± 0,4

Muestra	Selectividad O ₂ /N ₂			Selectividad CO ₂ /O ₂	
	Presión [bar]			Presión [bar]	
	2	4	7	2	4
SBS-RC0	4,9 ± 0,2	2,8 ± 0,2	-	8,1 ± 0,2	10,3 ± 0,4
SBS-SC0	5,0 ± 0,2	3,1 ± 0,1	-	6,9 ± 0,3	9,3 ± 0,2
SBS-RC-T5	-	5,2 ± 0,4	-	6,1 ± 0,2	4,9 ± 0,1
SBS-SC-T5	-	3,8 ± 0,6	-	6,3 ± 0,6	6,1 ± 0,9

4.6. CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas alineadas por *roll-casting* a partir de soluciones de un copolímero SBS con 1 %p/p de bentonita, montmorillonita y talco. Para todos los casos también se obtuvieron películas sin orientación por *simple cast*. Los difractogramas de SAXS para las películas obtenidas por *roll-casting* con 1 % de carga presentaron un leve corrimiento de los picos característicos para las muestras con bentonita y montmorillonita y un buen alineamiento de los cilindros de PS en la matriz de PB para la muestra cargada con nanopartículas de talco en concordancia con las micrografías SEM donde se observó una orientación preferencial de las partículas de talco con la dirección de flujo. Los módulos de Young obtenidos en ensayos de tracción para ambos casos, con y sin carga, mostraron que los films obtenidos por *roll-casting* poseen una buena orientación macroscópica mientras que los obtenidos por *simple cast* son isotrópicos y dependiendo del tipo de carga se observaron variaciones en alguno de los módulos o en ambos obteniéndose la mejor relación de módulos para la muestra SBS-RC-T1. El porcentaje de carga incorporado en las películas se corroboró mediante TGA y no se observaron variaciones en las temperaturas de degradación. La temperatura de transición vítrea del bloque de PS no se vio afectada con el agregado de 1 %p/p de cargas. La orientación macroscópica y el agregado de cargas a las películas modificaron la permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno, con disminuciones para la muestra cargada con talco de 30 % al vapor de agua y 20 % al oxígeno. En función de los resultados obtenidos para las películas con 1 %p/p de carga se seleccionó el talco, por ser el de mejores resultados, para estudiar su influencia en mayores concentraciones. Se prepararon películas orientadas con concentraciones de talco desde 1 a 5 %p/p. Los resultados de SAXS muestran que a medida que aumenta el porcentaje de carga se observa un deterioro del orden de largo alcance por la disminución o ausencia de

los picos característicos correspondientes al empaquetamiento hexagonal. Se realizaron micrografías SEM a la película SBS-RC-T5 empleando diferentes condiciones de preparación de la muestra para observar la distribución de la carga en la matriz, observándose un alineamiento de las partículas de talco en la dirección de flujo en las películas preparadas por *roll-casting* y una buena adhesión de las partículas a la matriz. Los resultados de ensayos de tracción están en concordancia con los resultados obtenidos por SAXS, a medida que aumenta el contenido de carga disminuye la relación de módulos indicando un menor orden a escala macroscópica. Es posible modificar la permeabilidad al vapor de agua, N₂, O₂, CO₂ y CH₄, mediante el agregado de partículas de talco y por orientación empleando *roll-casting*, obteniéndose excelentes valores de selectividad para los pares CO₂/N₂ y CH₄/N₂ haciendo a las películas orientadas de SBS buenas candidatas como membranas para la captura de CO₂ post combustión y la captura de N₂ de corrientes de gas natural, respectivamente.

4.7. REFERENCIAS

- Adedeji, A., Grünfelder, T., Bates, F. S., Macosko, C. W., Stroup-Gardiner, M., & Newcomb, D. E. (1996). Asphalt modified by SBS triblock copolymer: Structures and properties: Asphalt Modified by SBS Triblock Copolymer. *Polymer Engineering & Science*, 36(12), 1707–1723. <https://doi.org/10.1002/pen.10567>
- Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28(1–2), 1–63. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7)
- Anastasiadis, S. H., Chrissopoulou, K., & Frick, B. (2008). Structure and dynamics in polymer/layered silicate nanocomposites. *Materials Science and Engineering: B*, 152(1–3), 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.06.008>
- Baker, R. W., & Lokhandwala, K. (2008). Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(7), 2109–2121. <https://doi.org/10.1021/ie071083w>

- Bazzarelli, F., Bernardo, P., Tasselli, F., Clarizia, G., Dzyubenko, V. G., Vdovin, P., & Jansen, J. C. (2011). Multilayer composite SBS membranes for pervaporation and gas separation. *Separation and Purification Technology*, *80*(3), 635–642. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.025>
- Bockstaller, M. R., Mickiewicz, R. A., & Thomas, E. L. (2005). Block Copolymer Nanocomposites: Perspectives for Tailored Functional Materials. *Advanced Materials*, *17*(11), 1331–1349. <https://doi.org/10.1002/adma.200500167>
- Buonomenna, M. G., Golemme, G., Tone, C. M., De Santo, M. P., Ciuchi, F., & Perrotta, E. (2012). Nanostructured Poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) (SBS) Membranes for the Separation of Nitrogen from Natural Gas. *Advanced Functional Materials*, *22*(8), 1759–1767. <https://doi.org/10.1002/adfm.201101904>
- Buxton, G. A., & Balazs, A. C. (2003). Simulating the morphology and mechanical properties of filled diblock copolymers. *Physical Review E*, *67*(3). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.67.031802>
- Buzarovska, A., Bogoeva-Gaceva, G., & Fajgar, R. (2016). Effect of the talc filler on structural, water vapor barrier and mechanical properties of poly(lactic acid) composites. *Journal of Polymer Engineering*, *36*(2). <https://doi.org/10.1515/polyeng-2015-0014>
- Carastan, Danilo J., Amurin, L. G., Craievich, A. F., Gonçalves, M. do C., & Demarquette, N. R. (2013). Morphological evolution of oriented clay-containing block copolymer nanocomposites under elongational flow. *European Polymer Journal*, *49*(6), 1391–1405. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.02.036>
- Carastan, Danilo Justino, & Demarquette, N. R. (2006). Microstructure of Nanocomposites of Styrenic Polymers. *Macromolecular Symposia*, *233*(1), 152–160. <https://doi.org/10.1002/masy.200690012>
- Castiello, S., Coltelli, M.-B., Conzatti, L., & Bronco, S. (2012). Comparative study about preparation of poly(lactide)/Organophilic montmorillonites nanocomposites through melt blending or ring opening polymerization methods. *Journal of Applied Polymer Science*, *125*(S1), E413–E428. <https://doi.org/10.1002/app.36313>
- Chang, C.-C., & Lo, C.-T. (2011). Effect of Particles on the Structure of Solvent-Annealed Block Copolymer/Nanoparticle Composite Thin Film. *The Journal of Physical Chemistry B*, *115*(11), 2485–2493. <https://doi.org/10.1021/jp109321j>
- Chen, Z.-R., Issaian, A. M., Kornfield, J. A., Smith, S. D., Grothaus, J. T., & Satkowski, M. M. (1997). Dynamics of Shear-Induced Alignment of a Lamellar Diblock: A Rheo-optical, Electron Microscopy, and X-ray Scattering Study. *Macromolecules*, *30*(23), 7096–7114. <https://doi.org/10.1021/ma9706743>
- Costa, P., Silva, J., Sencadas, V., Simoes, R., Viana, J. C., & Lanceros-Méndez, S. (2013). Mechanical, electrical and electro-mechanical properties of thermoplastic elastomer styrene–butadiene–styrene/multiwall

- carbon nanotubes composites. *Journal of Materials Science*, 48(3), 1172–1179. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6855-7>
- Ha, Y.-H., Kwon, Y., Breiner, T., Chan, E. P., Tzianetopoulou, T., Cohen, R. E., Boyce, M. C., & Thomas, E. L. (2005). An Orientationally Ordered Hierarchical Exfoliated Clay–Block Copolymer Nanocomposite. *Macromolecules*, 38(12), 5170–5179. <https://doi.org/10.1021/ma0476792>
- Ha, Y.-H., & Thomas, E. L. (2002). Deformation Behavior of a Roll-Cast Layered-Silicate/Lamellar Triblock Copolymer Nanocomposite. *Macromolecules*, 35(11), 4419–4428. <https://doi.org/10.1021/ma012210h>
- Hamley, I. W. (2000). The effect of shear on ordered block copolymer solutions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5(5–6), 341–349. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(00\)00072-8](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(00)00072-8)
- Horst, M. F., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2014). Rheological and barrier properties of nanocomposites of HDPE and exfoliated montmorillonite. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27(1), 106–125. <https://doi.org/10.1177/0892705712443248>
- Huang, C.-M., Wei, K.-H., Jeng, U.-S., & Liang, K. S. (2007). Structural Evolution of Poly(styrene-*b*-4-vinylpyridine) Diblock Copolymer/Gold Nanoparticle Mixtures from Solution to Solid State. *Macromolecules*, 40(14), 5067–5074. <https://doi.org/10.1021/ma0704764>
- Hunter, D. L., Kamena, K. W., & Paul, D. R. (2007). Processing and Properties of Polymers Modified by Clays. *MRS Bulletin*, 32(04), 323–327. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.230>
- Kalra, V., Mendez, S., Escobedo, F., & Joo, Y. L. (2008). Coarse-grained molecular dynamics simulation on the placement of nanoparticles within symmetric diblock copolymers under shear flow. *The Journal of Chemical Physics*, 128(16), 164909. <https://doi.org/10.1063/1.2911690>
- Kim, B. J., Chiu, J. J., Yi, G.-R., Pine, D. J., & Kramer, E. J. (2005). Nanoparticle-Induced Phase Transitions in Diblock-Copolymer Films. *Advanced Materials*, 17(21), 2618–2622. <https://doi.org/10.1002/adma.200500502>
- Kim, J. H., Ha, S. Y., & Lee, Y. M. (2001). Gas permeation of poly(amide-6-*b*-ethylene oxide) copolymer. *Journal of Membrane Science*, 190(2), 179–193. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00444-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00444-6)
- Krishnamoorti, R., & Vaia, R. A. (2007). Polymer nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45(24), 3252–3256. <https://doi.org/10.1002/polb.21319>
- Lai, S.-M., Chen, W.-C., & Chen, C.-M. (2008). Preparation, structure, and properties of styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer/clay nanocomposites: Part II fracture behaviors. *European Polymer Journal*, 44(11), 3535–3547. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.09.002>

- Lazzara, G., & Milioto, S. (2010). Dispersions of nanosilica in biocompatible copolymers. *Polymer Degradation and Stability*, 95(4), 610–617. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.12.007>
- Liedel, C., Pester, C. W., Ruppel, M., Lewin, C., Pavan, M. J., Urban, V. S., Shenhar, R., Bösecke, P., & Böker, A. (2013). Block Copolymer Nanocomposites in Electric Fields: Kinetics of Alignment. *ACS Macro Letters*, 2(1), 53–58. <https://doi.org/10.1021/mz3005132>
- Liedel, C., Pester, C. W., Ruppel, M., Urban, V. S., & Böker, A. (2012). Beyond Orientation: The Impact of Electric Fields on Block Copolymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213(3), 259–269. <https://doi.org/10.1002/macp.201100590>
- Lietz, S., Yang, J.-L., Bosch, E., Sandler, J. K. W., Zhang, Z., & Altstädt, V. (2007). Improvement of the Mechanical Properties and Creep Resistance of SBS Block Copolymers by Nanoclay Fillers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(1), 23–32. <https://doi.org/10.1002/mame.200600280>
- Liu, Y., & Kumar, S. (2014). Polymer/Carbon Nanotube Nano Composite Fibers—A Review. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(9), 6069–6087. <https://doi.org/10.1021/am405136s>
- Lokhandwala, K. A., Pinnau, I., He, Z., Amo, K. D., DaCosta, A. R., Wijmans, J. G., & Baker, R. W. (2010). Membrane separation of nitrogen from natural gas: A case study from membrane synthesis to commercial deployment. *Journal of Membrane Science*, 346(2), 270–279. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.09.046>
- Lu, L., Yu, H., Wang, S., & Zhang, Y. (2009). Thermal degradation behavior of styrene-butadiene-styrene tri-block copolymer/multiwalled carbon nanotubes composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(1), 524–531. <https://doi.org/10.1002/app.29414>
- Lu, L., Zhou, Z., Zhang, Y., Wang, S., & Zhang, Y. (2007). Reinforcement of styrene-butadiene-styrene tri-block copolymer by multi-walled carbon nanotubes via melt mixing. *Carbon*, 45(13), 2621–2627. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.08.025>
- Madhavan, K., & Reddy, B. S. R. (2009). Structure–gas transport property relationships of poly(dimethylsiloxane–urethane) nanocomposite membranes. *Journal of Membrane Science*, 342(1–2), 291–299. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.07.002>
- Majewski, P. W., Gopinadhan, M., & Osuji, C. O. (2012). Magnetic field alignment of block copolymers and polymer nanocomposites: Scalable microstructure control in functional soft materials. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 50(1), 2–8. <https://doi.org/10.1002/polb.22382>
- Meier, J. G., Crespo, C., Pelegay, J. L., Castell, P., Sainz, R., Maser, W. K., & Benito, A. M. (2011). Processing dependency of percolation threshold of MWCNTs in a thermoplastic elastomeric block copolymer. *Polymer*, 52(8), 1788–1796. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.024>

- Merchan Sandoval, J., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2015). Polypropylene nanocomposites produced by *in situ* grafting of *n*-butyl acrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(39), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.42585>
- Meszáros, L. (2014). Polymer matrix hybrid composites: The efficient way of improved performance. *Express Polymer Letters*, 8(11), 790–790. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.81>
- Mittal, V. (2009). Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review. *Materials*, 2(3), 992–1057. <https://doi.org/10.3390/ma2030992>
- Moniruzzaman, M., & Winey, K. I. (2006). Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules*, 39(16), 5194–5205. <https://doi.org/10.1021/ma060733p>
- Ninago, M. D., López, O. V., Gabriela Passaretti, M., Fernanda Horst, M., Lassalle, V. L., Ramos, I. C., Di Santo, R., Ciolino, A. E., & Villar, M. A. (2017). Mild microwave-assisted synthesis of aluminum-pillared bentonites: Thermal behavior and potential applications. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129(3), 1517–1531. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6304-6>
- Palza, H., Vergara, R., & Zapata, P. (2011). Composites of polypropylene melt blended with synthesized silica nanoparticles. *Composites Science and Technology*, 71(4), 535–540. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.01.002>
- Park, M. J., Char, K., Park, J., & Hyeon, T. (2006). Effect of the Casting Solvent on the Morphology of Poly(styrene-*b*-isoprene) Diblock Copolymer/Magnetic Nanoparticle Mixtures. *Langmuir*, 22(4), 1375–1378. <https://doi.org/10.1021/la052218a>
- Passador, F. R., Ruvolo-Filho, A., & Pessan, L. A. (2017). Nanocomposites of Polymer Matrices and Lamellar Clays. In *Nanostructures* (pp. 187–207). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49782-4.00007-3>
- Patel, Nikunj P., Zielinski, J. M., Samseth, J., & Spontak, R. J. (2004). Effects of Pressure and Nanoparticle Functionality on CO₂-Selective Nanocomposites Derived from Crosslinked Poly(ethylene glycol). *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205(18), 2409–2419. <https://doi.org/10.1002/macp.200400356>
- Patel, N. P., Miller, A. C., & Spontak, R. J. (2004). Highly CO₂-Permeable and -Selective Membranes Derived from Crosslinked Poly(ethylene glycol) and Its Nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 14(7), 699–707. <https://doi.org/10.1002/adfm.200305136>
- Paul, D. R., & Robeson, L. M. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49(15), 3187–3204. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017>
- Pedroni, L. G., Araujo, J. R., Felisberti, M. I., & Nogueira, A. F. (2012). Nanocomposites based on MWCNT and styrene–butadiene–styrene block copolymers: Effect of the preparation method on dispersion and

- polymer–filler interactions. *Composites Science and Technology*, 72(13), 1487–1492. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.06.009>
- Peponi, L., Puglia, D., Torre, L., Valentini, L., & Kenny, J. M. (2014). Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 85, 1–46. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.08.002>
- Peters, A. M., Lammertink, R. G. H., & Wessling, M. (2008). Comparing flat and micro-patterned surfaces: Gas permeation and tensile stress measurements. *Journal of Membrane Science*, 320(1–2), 173–178. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.052>
- Pötschke, P., Bhattacharyya, A. R., Janke, A., & Goering, H. (2003). Melt mixing of polycarbonate/multi-wall carbon nanotube composites. *Composite Interfaces*, 10(4–5), 389–404. <https://doi.org/10.1163/156855403771953650>
- Pryamitsyn, V., & Ganesan, V. (2006). Strong Segregation Theory of Block Copolymer–Nanoparticle Composites. *Macromolecules*, 39(24), 8499–8510. <https://doi.org/10.1021/ma0613382>
- Sarkar, B., & Alexandridis, P. (2015). Block copolymer–nanoparticle composites: Structure, functional properties, and processing. *Progress in Polymer Science*, 40, 33–62. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.10.009>
- Singh, G., Batra, S., Zhang, R., Yuan, H., Yager, K. G., Cakmak, M., Berry, B., & Karim, A. (2013). Large-Scale Roll-to-Roll Fabrication of Vertically Oriented Block Copolymer Thin Films. *ACS Nano*, 7(6), 5291–5299. <https://doi.org/10.1021/nn401094s>
- Singh, G., Yager, K. G., Berry, B., Kim, H.-C., & Karim, A. (2012). Dynamic Thermal Field-Induced Gradient Soft-Shear for Highly Oriented Block Copolymer Thin Films. *ACS Nano*, 6(11), 10335–10342. <https://doi.org/10.1021/nn304266f>
- Song, K. W., Ka, K. R., & Kim, C. K. (2010). Changes in Gas-Transport Properties with the Phase Structure of Blends Containing Styrene–Butadiene–Styrene Triblock Copolymer and Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(14), 6587–6592. <https://doi.org/10.1021/ie100565q>
- Stern, S. A. (1968). The “barrer” permeability unit. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 6(11), 1933–1934. <https://doi.org/10.1002/pol.1968.160061108>
- Tjong, S. C. (2006). Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 53(3–4), 73–197. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2006.06.001>
- Vaia, R. A., & Maguire, J. F. (2007). Polymer Nanocomposites with Prescribed Morphology: Going beyond Nanoparticle-Filled Polymers. *Chemistry of Materials*, 19(11), 2736–2751. <https://doi.org/10.1021/cm062693+>

- Wang, C. (2001). Tear Strength of Styrene–Butadiene–Styrene Block Copolymers. *Macromolecules*, *34*(26), 9006–9014. <https://doi.org/10.1021/ma011077q>
- Wang, Dong, Nakajima, K., Fujinami, S., Shibasaki, Y., Wang, J.-Q., & Nishi, T. (2012). Characterization of morphology and mechanical properties of block copolymers using atomic force microscopy: Effects of processing conditions. *Polymer*, *53*(9), 1960–1965. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.02.046>
- Wang, Donghai, Ji, X., Pang, J.-B., Hu, Q., Xu, H., & Lu, Y. (2003). Electric field-induced mesostructure transformation of self-assembled silica/copolymer nanocomposite thin films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *5*(19), 4070. <https://doi.org/10.1039/b306978h>
- Yampolskii, Y. (2012). Polymeric Gas Separation Membranes. *Macromolecules*, *45*(8), 3298–3311. <https://doi.org/10.1021/ma300213b>
- Yang, Y., Duan, H., Zhang, S., Niu, P., Zhang, G., Long, S., Wang, X., & Yang, J. (2013). Morphology control of nanofillers in poly (phenylene sulfide): A novel method to realize the exfoliation of nanoclay by SiO₂ via melt shear flow. *Composites Science and Technology*, *75*, 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.11.006>
- Zipfel, J., Berghausen, J., Schmidt, G., Lindner, P., Alexandridis, P., & Richtering, W. (2002). Influence of Shear on Solvated Amphiphilic Block Copolymers with Lamellar Morphology. *Macromolecules*, *35*(10), 4064–4074. <https://doi.org/10.1021/ma0116912>
- Zou, H., Wu, S., & Shen, J. (2008). Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chemical Reviews*, *108*(9), 3893–3957. <https://doi.org/10.1021/cr068035q>

5

Películas compuestas obtenidas por mezclado en fundido con capacidad de barrera UV

Contenido

5.1. Objetivo.....	139
5.2. Introducción	139
5.3. Preparación de películas y diseño experimental	145
5.3.1. Materiales	145
5.3.2. Preparación de las películas.....	146
5.3.3. Diseño Experimental	146
5.3.4. Exposición de los packs a la radiación UV	147
5.4. Caracterización de las películas y las aguas saborizadas	148
5.4.1. Películas protectoras.....	148
5.4.1.1. Caracterización estructural	148
5.4.1.2. Caracterización óptica.....	149
5.4.2. Aguas saborizadas y jugos naturales.....	150
5.4.2.1. Caracterización óptica.....	150
5.5. Resultados y discusión	151
5.5.1. Películas protectoras.....	151
5.5.1.1. Caracterización estructural	151
5.5.1.2. Propiedades ópticas de las películas.....	157
5.5.2. Aguas saborizadas y jugos naturales.....	161
5.5.2.1. Efecto de la exposición UV en aguas saborizadas y jugos naturales sin proteger.....	161
5.5.2.2. Efecto de la exposición UV en aguas saborizadas enfundadas..	167
5.6. Conclusiones	174
5.7. Referencias.....	175

En este capítulo se presenta la preparación, obtención y caracterización de películas compuestas del copolímero tribloque poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) con 5 %p/p de bentonita natural las cuales fueron comparadas con películas compuestas empleando una matriz sintética (polietileno de alta densidad) y una biodegradable (almidón termoplástico). Se realizó una caracterización morfológica y óptica de las películas obtenidas y se estableció un diseño experimental para poner a prueba la capacidad de barrera a la radiación UV de las mismas, utilizándolas como envase secundario de dos aguas saborizadas comerciales a base de jugos naturales. Las aguas enfundadas con las películas desarrolladas se irradiaron en una cámara UV y se realizó una caracterización óptica y espectrofotométrica de las aguas saborizadas antes y después del ensayo.

5.1. OBJETIVO

Desarrollar películas compuestas con capacidad de barrera UV, basadas en copolímeros SBS y partículas de bentonita natural, para ser usadas como envase secundario de dos aguas saborizadas cítricas comerciales.

5.2. INTRODUCCIÓN

La incorporación de partículas minerales en matrices poliméricas permite mejorar su estructura, las propiedades mecánicas y de barrera de los compuestos. Las bentonitas cumplen con los principales requisitos para ser empleadas en aplicaciones poliméricas ya que son abundantes, económicas, prácticamente incoloras, inertes y sus partículas tienen la forma y el tamaño como para transformarlas en una opción lógica como relleno alternativo para producir materiales compuestos de bajo costo (Caglar et al., 2015;

Magalhães & Andrade, 2010; Schoonheydt & Johnston, 2006; Zhou, Hu, Zeng, & Rusling, 2002). Las bentonitas son arcillas constituidas principalmente por montmorillonita, mineral que pertenece al grupo de las esmécticas dioctaédricas. Las bentonitas son filosilicatos laminares con estructura 2:1 ya que presentan una capa octaédrica de alúmina entre dos capas tetraédricas de sílice (Bergaya & Lagaly, 2013; Choo & Bai, 2015; Manohar, Noeline, & Anirudhan, 2006). Además, pueden contener otros componentes tales como cuarzo, feldespato, carbonatos, y óxidos metálicos (Abu-Jdayil, 2011; Bhattacharyya & Gupta, 2008). Poseen un amplio rango de aplicaciones debido principalmente a sus propiedades coloidales y de hinchamiento, como así también, a su carácter plástico cuando se mezclan con líquidos polares como el agua (Bhattacharyya & Gupta, 2008; İsci, Günister, Ece, & Güngör, 2004). El interés científico e industrial en el uso de arcillas naturales radica en su abundancia a nivel mundial, fácil extracción y bajo costo (Bertagnolli, Kleinübing, & da Silva, 2011). Entre otras aplicaciones, las bentonitas se emplean como adsorbentes, en sistemas de intercambio iónico, y como catalizadores (Caglar et al., 2015; R. Liao, Yang, Yu, & Zhou, 2007; Schoonheydt & Johnston, 2006; Zhou et al., 2002). Antes de incorporar bentonita a las diferentes matrices, el mineral debe someterse a una serie de procesos que incluyen secado, trituración, purificación, y clasificación (Rothon, 2002). La presencia de impurezas comunes tales como calcita, feldespato, cuarzo, mica y materia orgánica, tienen un efecto adverso sobre la estabilidad térmica y la capacidad de intercambio catiónico de las bentonitas. Por consiguiente, tanto para obtener mejores propiedades físicas, mecánicas y térmicas, como para encontrar óptimas aplicaciones de envasado, resulta esencial su etapa de purificación previa.

La preparación de las arcillas minerales involucra una serie de procesos físicos y químicos que tienen por objeto potenciar sus propiedades para aplicaciones industriales específicas

(Abdallah & Yilmazer, 2011). La modificación de sus propiedades de superficie mediante diferentes tratamientos (ácidos, térmicos o pilarización), o bien la modificación de su espaciado interlaminar tienen gran importancia desde el punto de vista industrial. Según Rohlmann et al., (2008) y Magalhães & Andrade, (2010), la potencialidad de la bentonita como agente de relleno radica en la capacidad de las mismas para dispersarse homogéneamente dentro de la matriz, mejorando así las propiedades finales de los compuestos. De acuerdo a lo expuesto por Bergaya & Lagaly, (2013), la posibilidad de desarrollar compuestos formados por una base polimérica y partículas minerales como agentes de refuerzo permitiría diseñar nuevos materiales con propiedades termo-mecánicas superiores. La adición de minerales a polímeros permite obtener diferentes tipos de materiales compuestos (intercalados, exfoliados, o ambos), en función de la organización de las partículas en la matriz. Por otra parte, la morfología o estructura de los compuestos depende no sólo de la compatibilidad entre las distintas fases sino también del método de mezclado y de su dispersión. En la preparación de materiales compuestos polímero/bentonita se han utilizado una amplia variedad de polímeros termoplásticos, principalmente poliolefinas, estirénicos, etc., y también materiales termorrígidos, tales como resinas epoxi y compuestos fenólicos (Kotal & Bhowmick, 2015).

La literatura reporta diferentes métodos de preparación de materiales compuestos tales como polimerización in situ, intercalación inducida por solución, y procesamiento en fundido, entre otros. Entre las mejoras observadas en las propiedades finales se destacan una mayor resistencia y módulo elástico, la disminución de la inflamabilidad, y mayores estabilidades térmicas y propiedades de barrera. Así, los cambios en las propiedades térmicas, mecánicas, e inflamabilidad han dado lugar a aplicaciones en la industria automotriz, entre otras. Por otra parte, las propiedades de los materiales compuestos

cambian significativamente a medida que las dimensiones de las partículas empleadas como relleno se reducen a dimensiones nanométricas. Un bajo nivel de carga conduce a que la densidad total del compuesto sea similar a la del polímero puro, facilitando su potencial de procesamiento para la obtención de películas o fibras (Haider, Kausar, & Muhammad, 2016).

Una de las aplicaciones más relevantes de las películas poliméricas compuestas es como embalaje de alimentos. Por ejemplo, la mayoría de las bebidas comerciales son sensibles a la luz ultravioleta debido a que algunos de sus ingredientes son inestables al ser expuestos a este tipo de radiación. Este comportamiento es típico de las bebidas que contienen jugos naturales, vitaminas, colorantes y saborizantes. La luz ultravioleta ocasiona una degradación foto-oxidativa, esta es una reacción que afecta adversamente la calidad de la bebida, cambiando su sabor, aroma y color (Manzocco, Kravina, Calligaris, & Nicoli, 2008). Los procesos de degradación ocasionados por las reacciones de Maillard provocan una disminución en las propiedades sensoriales, lo que a su vez conlleva a un rechazo de la bebida por parte de los consumidores (Ramos, Valdés, Mellinas, & Garrigós, 2015). Además, la vitamina C presente en algunas bebidas cítricas puede degradarse tanto por un camino oxidativo como no-oxidativo, lo que resulta en pérdidas tanto nutricionales como organolépticas (Ros-Chumillas, Belissario, Iguaz, & López, 2007).

La degradación no solo afecta la vida útil, sino que también puede dañar la imagen e integridad de una marca comercial en el caso que los consumidores tengan una experiencia negativa con el producto. Las propiedades tanto nutricionales, organolépticas y de color de los jugos de frutas se deterioran durante el almacenamiento (Wibowo et al., 2015). Sólo unas pocas horas de irradiación son suficientes para ocasionar alteraciones en el sabor, decoloraciones significativas, pérdidas de nutrientes y posiblemente hasta la aparición de

toxinas; cada una de las cuales puede ocasionar rechazo por parte del consumidor (Huvaere & Skibsted, 2015). Por este motivo, es importante poseer una buena impresión visual del producto y existe una investigación continua para encontrar nuevas formas de evitar la foto-degradación de los componentes de los alimentos (Anon, 2004).

Esta problemática se puede superar mediante el agregado de compuestos preservativos y estabilizantes a las formulaciones de las bebidas o de agentes de barrera UV al material del embalaje. La segunda alternativa está en concordancia con la demanda global de bebidas más saludables con menor cantidad de aditivos. La salud y la seguridad alimentaria se han convertido en preocupaciones y factores importantes a la hora de elegir un alimento (Coles, 2003). Estos desarrollos son prometedores para los materiales con propiedades de barrera específicos y el desafío para la industria de embalajes de alimentos es adaptar los nuevos materiales y soluciones hacia formas más saludables y aceptables tanto a nivel económico como también ambiental (Skibsted, Risbo, & Andersen, 2010). La calidad alimentaria depende no solamente de las materias primas, aditivos, métodos de procesamiento y embalaje, sino también de las condiciones de almacenamiento y distribución existentes durante el tiempo de vida útil esperado (Coles, 2003).

El agregado de estabilizadores UV a una matriz polimérica reduce la absorción de luz UV por parte del embalaje (Li et al., 2014), pero también puede afectar la claridad y transparencia del mismo. Para aquellas aplicaciones en las cuales la claridad es crítica, es importante especificar cuáles son los aditivos de alto desempeño que pueden ser agregados en bajas concentraciones de manera de no cambiar el color del polímero o de causar turbiedad. El dióxido de titanio es un aditivo tradicional que refleja la luz de la superficie del envoltorio pero otorga una coloración blanca al material. Otros aditivos anti-UV empleados en la industria de los embalajes son aminoras obstaculizadas monoméricas de

bajo peso molecular las cuales no han sido aprobadas aún para estar en un envoltorio en contacto con un alimento (Cherif Lahimer, Ayed, Horriche, & Belgaied, 2017).

Los agentes de barrera UV pueden ser agregados ya sea al empaquetamiento primario o secundario de las bebidas. El empaquetamiento primario es aquél que contiene o está en contacto con la bebida, y el empaquetamiento secundario para packs de bebidas es el envoltorio que mantiene juntas las botellas individuales (Kumar, 2005). El empaquetamiento provee protección de influencias externas de tres tipos : (a) protección física que resguarda a las bebidas de daños mecánicos y que además amortigua los golpes y vibraciones durante la distribución; (b) protección biológica contra microorganismos, insectos y otros animales; y (c) protección química que minimiza los cambios en la composición disparados por factores ambientales como la exposición a la luz, a gases (típicamente oxígeno) y ganancia o pérdida de humedad (Marsh & Bugusu, 2007; Ramos et al., 2015).

Incorporar aditivos al empaquetamiento primario presenta algunas limitaciones ya que estos deben ser Generalmente Reconocidos como Seguros (GRAS por sus siglas en inglés), de acuerdo a la Administración Americana de Alimentos y Drogas (FDA). Además, estos aditivos podrían migrar desde el empaquetamiento primario hacia la bebida y en este caso, su concentración en el alimento debe estar por debajo de una tolerancia máxima permitida por las entidades reguladoras. Como forma de reforzar la protección de las botellas contra la radiación UV, los aditivos pueden ser agregados al empaquetamiento secundario. Así, el envoltorio que mantiene juntas las botellas individuales no sólo garantiza la estabilidad durante el almacenamiento y el transporte, minimizando los daños tanto mecánicos como físicos, sino que también disminuye la degradación de la bebida producida por la radiación UV.

5.3. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS Y DISEÑO EXPERIMENTAL

5.3.1. Materiales

Para el desarrollo de las películas compuestas se emplearon tres matrices poliméricas diferentes, una biodegradable (almidón de maíz termoplástico (TPS)), un homopolímero comercial (polietileno de alta densidad (HDPE)) y el copolímero tribloque utilizado en el desarrollo de esta tesis (poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS)). Para la obtención del TPS se usó almidón de maíz nativo provisto por Misky-Arcor (Tucumán, Argentina) y glicerol como plastificante (Anedra). Se trabajó con un HDPE comercial (NG7000, Dow-Polisur S.A.) con un índice de fluidez de 11 a 190 °C/21,6 Kg según ASTM 1238. El SBS (Sigma Aldrich) utilizado presenta una masa molar promedio en peso (Mw) de 140.000 g/mol con un 30 % p/p de poliestireno. Como material de comparación comercial se empleó un film stretch basado en polietileno de baja densidad (LDPE) comprado a SODIMAC (Argentina), denominado CPF.

Como material de relleno se empleó bentonita natural (B) suministrada por Gabriel Bouillard & Cía. (Argentina). Las muestras minerales se trituraron para reducir el tamaño inicial de las partículas y luego se tamizaron empleando tamices Zonytest (ASTM Nº 40) para descartar el material no arcilloso y obtener partículas con diámetros medios inferiores a 420 µm. Se compraron dos aguas saborizadas comerciales, una con un 10 %v/v de jugo de naranja (OFW) y otra con 10 %v/v de jugo de pomelo (GFW), en supermercados locales. También se prepararon soluciones acuosas al 10 %v/v a partir de jugos exprimidos de naranja (FOJ) y pomelo (FGJ) frescos, previamente filtrados para evitar impurezas. Estas soluciones se prepararon para estudiar la estabilidad de los jugos naturales, en la misma concentración que las bebidas comerciales, sin el agregado de conservantes, colorantes ni aditivos.

5.3.2. Preparación de las películas

Se prepararon mezclas de almidón de maíz nativo, glicerol (30 %p/p) y bentonita natural (0 y 5 %p/p). La bentonita se premezcló con el almidón para lograr una buena dispersión de las partículas entre ambos polvos. Luego se agregó el glicerol y se mezclaron y acondicionaron a 25 °C durante 24 h. Después de este tiempo, las mezclas acondicionadas se procesaron en una mini mixer Atlas Laboratory a 140 °C y 50 rpm por 15 min. Las películas se obtuvieron por termo-compresión utilizando una prensa hidráulica a 150 kg/cm² y 140 °C por 6 min. También se prepararon mezclas de HDPE conteniendo bentonita natural (0 y 5 %p/p). Todas las muestras se procesaron en una mini mixer Atlas Laboratory a 160 °C y 40 rpm por 15 min. Las películas se obtuvieron por termo-compresión usando una prensa hidráulica a 180 kg/cm² y 160 °C por 6 min. Por último se prepararon mezclas de SBS conteniendo bentonita natural (0 y 5 %p/p). Todas las muestras se procesaron en una mini mixer Atlas Laboratory a 140 °C y 50 rpm por 15 min. Las películas se obtuvieron por termo-compresión usando una prensa hidráulica a 80 kg/cm² y 140 °C por 5 min.

5.3.3. Diseño Experimental

Se diseñaron y armaron packs de botellas a escala laboratorio para evaluar el efecto de la degradación UV sobre aguas saborizadas con 10 %v/v de jugo natural. Cada pack se conformó de 4 botellas de tereftalato de polietileno (PET) de 200 mL de capacidad, sin ningún tipo de etiqueta o protección (dos conteniendo OFW y las otras dos con GFW). Cada pack se envolvió con un tipo diferente de película protectora, incluyendo una comercial (CPF) y las preparadas en este trabajo. De forma simultánea, se usaron muestra de control en un pack sin enfundar. De esta manera, se prepararon un total de 8 packs de aguas

saborizadas. También se ensayó el efecto de la degradación UV sobre los jugos de naranja y pomelo frescos exprimidos en una solución idéntica a la presente en las aguas saborizadas, por lo que se agregó un pack adicional a los experimentos.

5.3.4. Exposición de los packs a la radiación UV

Los packs fueron colocados dentro de una cámara UV especialmente diseñada para este experimento. La cámara fue construida en madera, con unas dimensiones de (110 x 40 x 50 cm) protegida con una pintura resistente a altas temperaturas ($T_{\text{máx}} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Se instalaron dos lámparas UVA-340 dentro de la cámara en la parte superior de la misma, estas lámparas generan una irradiación de 155 W/m^2 a 340 nm. Se seleccionó este tipo de lámpara debido a que proporciona la mejor simulación posible de luz solar en la región de longitud de onda corta crítica desde 365 nm hasta el corte solar de 295 nm. El pico de emisión de 340 nm es especialmente útil en las pruebas de comparación de diferentes formulaciones, recomendado para correlacionar con resultados en exteriores para la mayoría de los plásticos, textiles, recubrimientos, pigmentos y estabilizadores UV (Technical Bulletin LU-8160., 2012). Esta cámara se colocó en un laboratorio acondicionado a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Los packs fueron expuestos durante 60 días y se tomaron muestras cada 6 días para analizar el efecto de la radiación UV sobre las propiedades ópticas de las aguas saborizadas. La Figura 5.1 muestra una representación esquemática de la cámara UV construida desde 3 vistas diferentes: A-A sección transversal horizontal (vista inferior), representa la distribución de los nueve packs dentro de la cámara de degradación, la sección transversal A-A horizontal (vista superior) muestra la distribución de las lámparas UVA-340 y la vista B-B de la sección transversal vertical muestra la distribución de los packs y las lámparas.

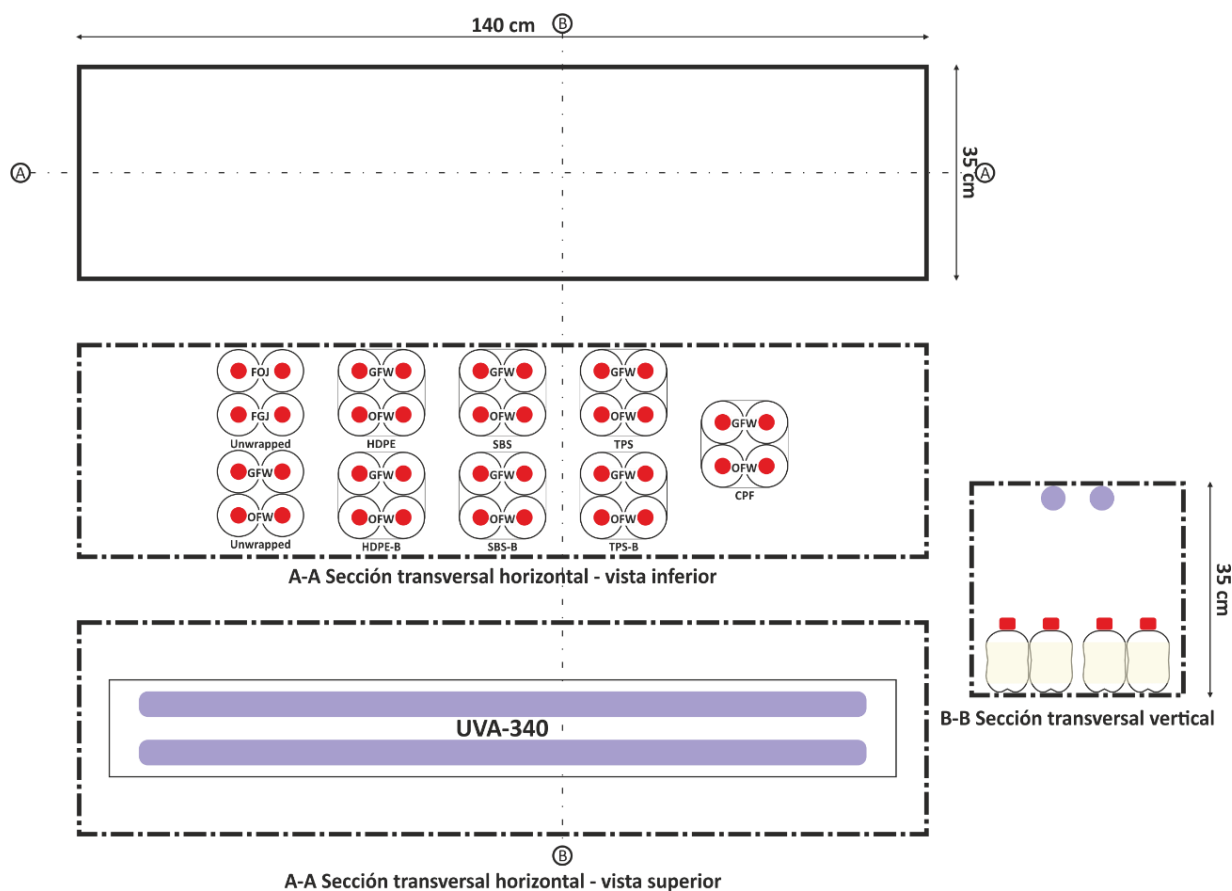


Figura 5.1. Representación esquemática de la cámara UV.

5.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS Y LAS AGUAS SABORIZADAS

5.4.1. Películas protectoras

5.4.1.1. Caracterización estructural

La distribución de las partículas en las matrices se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), evaluándose además la homogeneidad y apariencia de los materiales compuestos. Se empleó un microscopio electrónico JEOL JSM-35 CF, con detector de electrones secundarios. Las películas fueron crio-fracturadas en nitrógeno líquido para asegurar una fractura vítrea y se recubrieron con una capa de oro usando un metalizador de plasma de argón (sputter coater PELCO 91000). La estructura cristalina y el grado de intercalación de los materiales compuestos se estudiaron mediante Difracción de

Rayos X (XRD) empleando un difractómetro Philips PW1710, provisto de un detector operando a 45 kV y 30 mA en un rango 2θ desde 3 a 60° . El espaciado basal entre las láminas de bentonita d se determinó de acuerdo a la ecuación de Bragg (Mbey & Thomas, 2015).

5.4.1.2. Caracterización óptica

La transparencia, opacidad y capacidad de barrera UV se determinaron a partir de los espectros de absorbancia (200 – 700 nm) obtenidos en un espectrofotómetro Shimadzu UV-160 (Columbia, Estados Unidos). Las películas fueron colocadas en el lado interno de una cubeta de cuarzo del espectrofotómetro. Cada muestra se analizó por triplicado. La transparencia de las películas se estimó usando el procedimiento reportado por Han & Floros, (1997). La opacidad de las películas se calculó a partir del área bajo la curva registrada entre 400 y 700 nm, de acuerdo al método reportado por Piermaria et al., (2011). La capacidad de barrera UV se calculó siguiendo el método descrito por Castillo et al., (2013), considerando el área de los picos de absorción UV y el espesor de la película. Se realizaron al menos 10 determinaciones en diferentes puntos al azar y se informaron los valores promedio de las mismas.

El color de las películas se determinó en un colorímetro Hunterlab UltraScan XE en modo transmitancia. Se registraron la luminosidad (L^*) y los parámetros de cromaticidad a^* (verde-rojo) y b^* (amarillo-azul) de la escala CieLab. Se realizaron al menos 10 determinaciones en diferentes puntos al azar y se informaron los valores promedio de las mismas.

5.4.2. Aguas saborizadas y jugos naturales

5.4.2.1. Caracterización óptica

Se realizó un seguimiento de la degradación de las bebidas evaluando las propiedades ópticas. El espectro de absorción (200 – 700 nm) fue obtenido utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-160 (Columbia, Estados Unidos). Se utilizaron dos diluciones diferentes para todas las muestras, 2 y 0,4 %v/v. Las mediciones de color fueron realizadas utilizando un colorímetro Hunterlab UltraScan XE (Reston, Estados Unidos) en el modo transmitancia con las muestras sin diluir. Los parámetros L^* , a^* , y b^* fueron registrados de acuerdo a la escala CieLab. Rango de luminosidad de $L^* = 0$ (negro) a $L^* = 100$ (blanco), rango de parámetros de cromaticidad desde $-a^*$ (verde) a $+a^*$ (rojo), y $-b^*$ (azul) a $+b^*$ (amarillo). Además el ángulo Hue (H^*) y Chroma (C^*) se calcularon usando las siguientes ecuaciones (Moreno-Osorio, Garcia, & Villalobos-Carvajal, 2010):

$$H^* = \tan^{-1} \frac{b^*}{a^*} \quad (5.1)$$

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (5.2)$$

El ángulo Hue se puede definir como el ángulo entre la hipotenusa y 0° del eje a^* (azul-verde/rojo-purpura). El arcotangente, sin embargo, asume valores positivos en el primer y tercer cuadrante y valores negativos en el segundo y cuarto cuadrante. Para una interpretación útil, H^* debe permanecer positivo entre 0° y 360° de la rueda de color. De esta forma, se aplicó el siguiente algoritmo:

$$\text{Si } a^* > 0 \text{ y } b^* > 0 \rightarrow H^* + 0^\circ$$

$$\text{Si } a^* < 0 \text{ y } b^* > 0 \rightarrow H^* + 180^\circ$$

$$\text{Si } a^* < 0 \text{ y } b^* < 0 \rightarrow H^* + 180^\circ$$

Si $a^* > 0$ y $b^* < 0 \rightarrow H^* + 360^\circ$

Chroma C^* es un índice algo análogo a la saturación o intensidad del color y representa la hipotenusa de un triángulo rectángulo creado por la unión de los puntos $(0, 0)$, (a^*, b^*) , y $(a^*, 0)$.

5.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.5.1. Películas protectoras

5.5.1.1. Caracterización estructural

La evaluación macroscópica de las películas obtenidas evidenció que, independientemente de la naturaleza de la matriz base, las mismas resultaron homogéneas, translúcidas, flexibles y fáciles de manipular. El estudio de la microestructura de los materiales compuestos permite evaluar la homogeneidad de las matrices, la compatibilidad entre el relleno y la matriz y la dispersión de las partículas en el material final. En la Figura 5.2.a se presentan micrografías SEM de los compuestos a base de TPS, HDPE y SBS conteniendo 5 %p/p de bentonita natural (B).

Las superficies de fractura de las películas de TPS resultaron homogéneas y suaves, sin vestigios de gránulos de almidón no procesados. Además, el análisis de la microestructura tampoco evidenció la separación de las fases ricas en glicerol y en almidón, ni la presencia de canales de migración del plastificante hacia la superficie de las películas. Estos resultados podrían atribuirse a la eficiencia del procesamiento térmico. Por otra parte, la homogeneidad en el espesor de las secciones transversales de los materiales a base de TPS se debe a la eficacia del proceso de termo-compresión empleado para la obtención de las películas. La observación de las superficies de fractura de las películas de TPS cargadas con bentonita evidenció la buena distribución de este relleno en la matriz de almidón como

resultado del óptimo mezclado en fundido del compuesto. Melo et al., (2011) también observaron superficies de fractura suaves con una buena distribución de partículas de arcillas en compuestos a base de almidón. La ausencia de aglomerados de partículas, potenciales concentradores de tensión que afectan el desempeño mecánico de los materiales, es otro aspecto positivo derivado del eficiente proceso de mezclado. La buena compatibilidad de la bentonita con el TPS permitió una buena adhesión del relleno mineral a la matriz de almidón, evitando su desprendimiento durante la crio-fractura de la película. Las secciones transversales de los materiales a base de HDPE resultaron suaves y homogéneas (Figura 5.2.b). En los materiales HDPE-B, si bien se evidenció una buena distribución de las partículas en la matriz sintética, se detectó la presencia de micro-aglomerados de bentonita, similares a los reportados por Sarifuddin & Ismail, (2013). Según Idrus et al., (2011) la forma irregular de la bentonita provee un área superficial suficiente que permite que el relleno se disperse bien y se fije de manera adecuada a la matriz. La formación de aglomerados podría relacionarse con el carácter hidrofílico de las partículas minerales en contraste con la naturaleza hidrofóbica de la matriz sintética. La ocurrencia de estos aglomerados conduce al desprendimiento de partículas durante la fractura del material, formándose así pequeños poros e intersticios. De acuerdo a Sarifuddin & Ismail, (2013), la expulsión o separación de estos aglomerados es indicativo de una pobre interacción entre la matriz y el relleno mineral. A partir de estos resultados, es esperable que el desempeño mecánico de las películas de HDPE se reduzca por la incorporación de partículas de bentonita sin modificar ya que estos aglomerados pueden actuar como puntos concentradores de tensión (Ismail & Mathialagan, 2012). Esto podría evitarse mediante el uso de arcillas modificadas que mejorarían la afinidad entre la matriz y el relleno evitando efectos indeseados.

Los compuestos a base de SBS presentaron en todos los casos la estructura típica de matrices elastoméricas (Figura 5.2.c) con morfologías similares a las reportadas por Lietz et al., (2007) para copolímeros en bloque SBS reforzados con nanoarcillas. Este carácter se atribuye al elevado porcentaje de poli(butadieno) (70 %p/p) que posee la matriz de SBS empleada en este trabajo. Particularmente, la irregularidad de la sección transversal del SBS puede relacionarse con la elasticidad típica de este tipo de materiales que dificulta su fractura vítrea. La técnica de procesamiento empleada permitió una adecuada distribución de las partículas de bentonita en la matriz sintética. Sin embargo, se observaron algunos aglomerados, como en el caso de los compuestos de HDPE. En las micrografías SEM se detectaron microporos, asociados a la pobre adhesión del relleno al SBS. La baja compatibilidad de la matriz de SBS con la bentonita sería la responsable del fenómeno de desprendimiento de las partículas durante la crio-fractura del material. M. Liao et al., (2004) sugieren como alternativa para mejorar la afinidad entre la bentonita y esta matriz sintética, el uso de partículas minerales modificadas. Estos autores reportaron mejoras significativas en la compatibilidad trabajando con partículas de montmorillonita organofílica. Asimismo, Pedroni et al., (2012) propusieron el procesamiento de los compuestos mediante extrusión para mejorar la adhesión de rellenos minerales a matrices de SBS.

La estructura cristalina de los materiales se estudió mediante difracción de rayos X, evaluándose el grado de intercalación de las cadenas poliméricas entre las láminas de las partículas de bentonita. En la Figura 5.3 se muestran los difractogramas de la bentonita y los de los compuestos obtenidos.

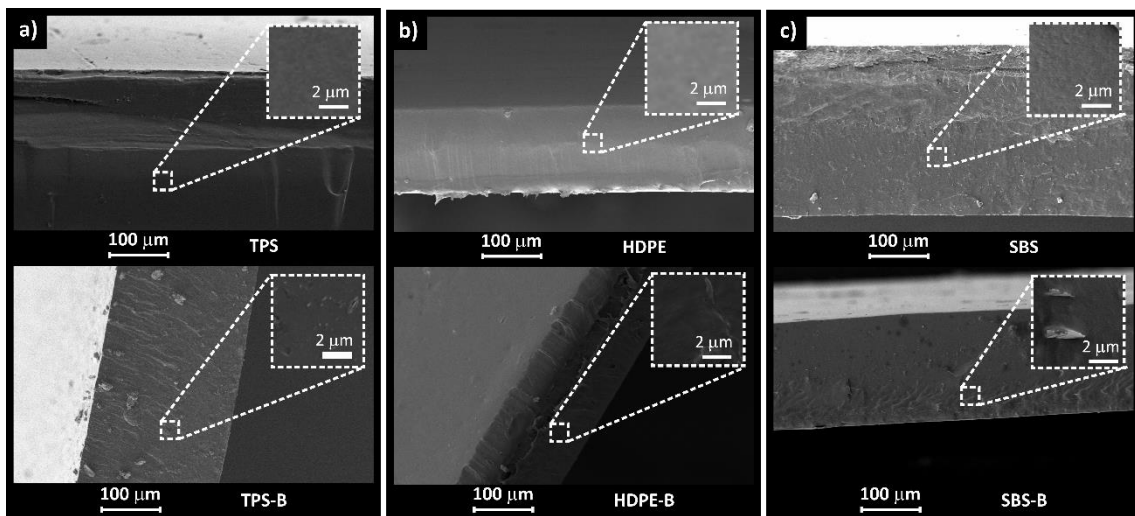


Figura 5.2. Micrografías SEM de a) Película TPS arriba y TPS-B abajo, b) Película HDPE arriba y HDPE-B abajo y c) Película SBS arriba y SBS-B abajo.

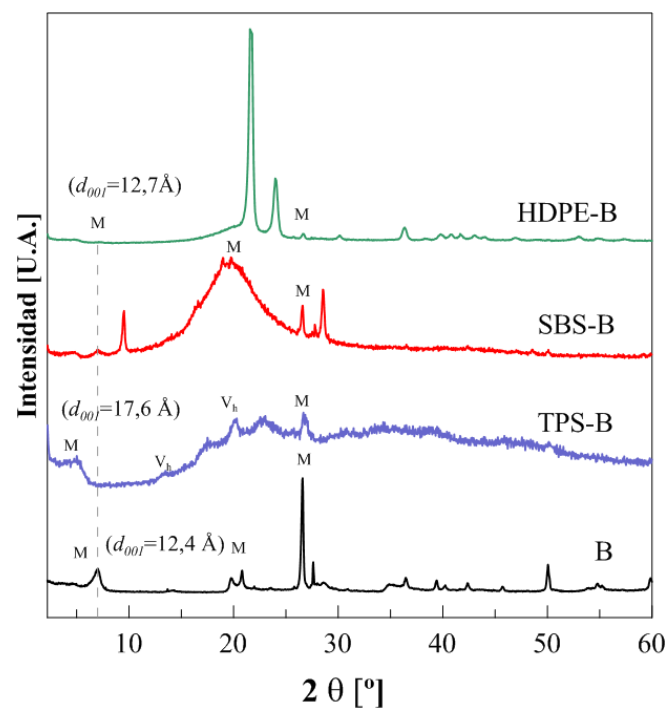


Figura 5.3. Difractogramas de la bentonita natural y los compuestos HDPE-B, SBS-B y TPS-B.

El difractograma de la bentonita demostró que este mineral está compuesto básicamente por montmorillonita (M). La reflexión del plano basal (001) de montmorillonita para la B,

identificada en la Figura 5.3, se detectó a $2\theta = 7,1^\circ$ ($d_{001} = 12,4 \text{ \AA}$). Asimismo, se observó la presencia de otros minerales adicionales como cuarzo (Q), kaolinita (K) y feldespato (F). El espectro XRD de los compuestos de TPS-B muestra que la morfología cristalina del TPS se corresponde con la estructura hidratada tipo V, reportada en bibliografía (Castillo et al., 2013; Ninago et al., 2015). Además, la presencia de las partículas minerales se evidenció por la ocurrencia de las señales típicas de la montmorillonita, componente mayoritario de la bentonita. Para evaluar la eventual intercalación del TPS entre las láminas de bentonita, se analizó la zona del espectro comprendida entre 2° y 10° ya que en esta región se encuentra localizada la reflexión del plano (001) de la montmorillonita y el TPS no presenta señales. Por lo tanto, los picos de difracción detectados en esta región espectral sólo pueden ser atribuidos a las partículas de bentonita. También para los compuestos TPS-B se observó un corrimiento del plano de reflexión (001) de la montmorillonita hacia menores ángulos ($\sim 2^\circ$) y un incremento significativo en el espaciado interlamilar ($d_{001} = 17,6 \text{ \AA}$) para la bentonita. Estos resultados podrían ser indicativos de que las cadenas de TPS se insertaron entre las láminas de bentonita, formando así compuestos intercalados. Según Park et al., (2002), el hecho de que no se obtuvieran materiales completamente exfoliados podría atribuirse a la fuerte interacción polar entre los grupos hidroxilos de la matriz de almidón plastificado y aquellos que están presentes en las láminas de silicato de las arcillas. Esta observación está de acuerdo con los resultados reportados por Cyras et al., (2008) para nanocompuestos de almidón/montmorillonita.

Respecto a las películas de HDPE-B, se observaron dos picos de difracción característicos de materiales a base de este polímero sintético. Así, se detectaron señales en $2\theta = 21,6^\circ$ y $23,8^\circ$, las cuales se corresponden a los planos de reflexión del polietileno (110) y (200), respectivamente. Difractogramas similares fueron reportados por Gu et al., (2014) en un

estudio acerca de las propiedades de cristalización de materiales a base de HDPE. El espectro XRD de la película de HDPE-B presentó además los picos correspondientes a la bentonita empleada como relleno de esta matriz polimérica. A diferencia de los materiales compuestos a base de TPS-B, no se detectó la formación de compuestos intercalados ya que el pico correspondiente al plano (001) de la montmorillonita no sufrió corrimiento hacia menores ángulos ni un incremento significativo en el espaciado interlaminar d_{001} . La baja compatibilidad de las partículas de bentonita con la matriz de HDPE también fue reportada por Wang et al., (2003) y está de acuerdo con el estudio de la microestructura mediante SEM descrito anteriormente. Según Pegoretti et al., (2007), es poco probable que las cadenas poliméricas de poliolefinas como el HDPE se inserten entre las láminas de las partículas de arcillas naturales. Estos autores proponen como alternativa para mejorar la adhesión interfacial entre el polietileno apolar y las láminas polares de silicato de estos minerales, el empleo de un agente de compatibilización como el polietileno injertado con anhídrido maleico. Así, se vería favorecido el proceso de intercalación/exfoliación, mejorando el desempeño mecánico de los materiales compuestos a base de polietileno (Chrissopoulou et al., 2005; Lu et al., 2005; Osman, Rupp, & Suter, 2005).

Los difractogramas de las películas de SBS presentaron un pico amorfo alrededor de $2\theta = 19^\circ$, típico de este tipo de matrices elastoméricas. Fu et al., (2004) reportó una morfología similar para materiales a base de este copolímero tribloque. En el compuesto SBS-B se detectó la presencia de las partículas de bentonita pero no se observó corrimiento del pico correspondiente al plano (001) de la montmorillonita ni aumento en el d_{001} , indicativo de la conformación de una estructura intercalada. Según Yu et al., (2007), las láminas de montmorillonita, además de su elevado carácter hidrofílico, poseen un espaciado interlaminar muy pequeño, dificultando la intercalación y exfoliación de las

mismas por las cadenas del SBS. Estos autores proponen el uso de partículas de montmorillonita organofílica cuyos espaciados interlaminares son mayores que los de la arcilla natural. Esto se debe a que los cationes presentes entre las láminas de silicato han sido intercambiados por moléculas orgánicas, modificando así la estructura y el carácter de la arcilla.

5.5.1.2. Propiedades ópticas de las películas

Las propiedades ópticas de las películas poliméricas condicionan su funcionalidad y determinan sus aplicaciones específicas. En la Figura 5.4 se muestra el efecto de la adición de bentonita sobre la capacidad de barrera a la radiación UV y la opacidad de las películas de las tres matrices estudiadas.

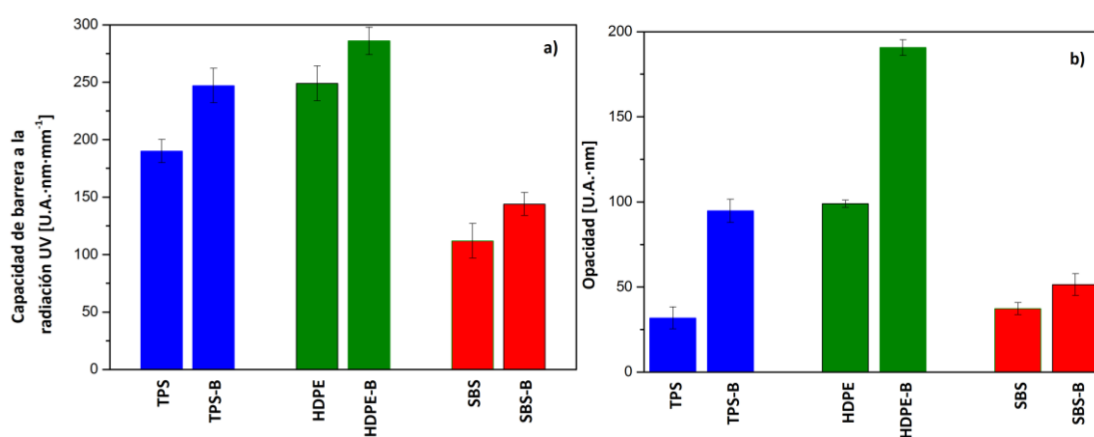


Figura 5.4. **a)** Capacidad de barrera a la radiación UV y **b)** opacidad de las películas compuestas.

La capacidad de barrera a la radiación UV condiciona la aplicabilidad de las películas en el área de envasado de productos alimenticios, farmacéuticos, y cosméticos. Aquellos materiales que eviten el paso de este tipo de radiación podrían emplearse como envases para productos susceptibles al deterioro por exposición a la luz UV. En cambio, si las películas poliméricas no actúan como barrera a esta radiación, podrían ser utilizadas como

material de envase de productos que, una vez envasados, se sometan a tratamientos de radiación UV para disminuir la carga microbiana de los mismos (Castillo et al., 2013). Las películas con capacidad de barrera a la luz UV presentan un pico de absorción en la zona espectral de interés. Todos los materiales estudiados presentaron un pico localizado entre 250 y 400 nm, demostrando así su capacidad de absorción de radiación UV. En este sentido, estos materiales serían aptos para desarrollar envases de productos susceptibles a la rancidez oxidativa catalizada por luz UV. Como puede observarse, la presencia de las partículas minerales incrementó significativamente esta propiedad óptica, particularmente para el caso de las matrices de TPS y SBS. Si bien la adición de bentonita a las películas de HDPE condujo a un leve aumento en la capacidad de barrera a la radiación UV, dicho incremento fue menos marcado que en los compuestos basados en TPS y SBS.

La determinación de la opacidad de los materiales empleados para el desarrollo de envases es relevante ya que esta propiedad óptica influye en la aceptabilidad del producto envasado por parte del consumidor. En el caso particular de materiales compuestos, se pretende que la incorporación de los diferentes agentes de relleno no disminuya significativamente la transparencia de la matriz. Los cambios en esta propiedad óptica pueden atribuirse a varios factores; el tamaño del relleno, su disposición espacial, como así también a la distribución y dispersión del mismo dentro de la matriz. De acuerdo a lo reportado por Kampeerappun et al., (2007) el valor de opacidad de materiales compuestos que contienen rellenos particulados provee información acerca del tamaño del relleno dispersado en la matriz. Así, partículas más grandes que la longitud de onda de la luz visible podrían obstruir el paso de la misma y dar lugar a materiales compuestos opacos. Como puede observarse en la Figura 5.4.b, la adición de las partículas de bentonita incrementaron significativamente la opacidad de las películas de TPS y HDPE. Por el

contrario, el cambio en la opacidad de la matriz de SBS por la presencia de estos minerales no resultó tan sustancial.

El hecho de que la adición de bentonita indujera aumentos en las propiedades ópticas de las tres matrices estudiadas puede atribuirse a que las partículas minerales actúan como barrera física al paso de la luz UV-vis. Mbey et al., (2012) reportaron el mismo efecto bloqueante del paso de la radiación ejercido por partículas de caolinita incorporadas a una matriz de almidón de mandioca. Respecto a compuestos a base de polietileno y partículas de arcilla, Peneva et al., (2006) informaron que la incorporación del mineral no afectó significativamente la transparencia de las películas. Estos autores atribuyeron el resultado obtenido al uso de partículas de tamaño nanométrico lo cual permitió una buena dispersión de las mismas en la matriz sintética. Por otra parte, Wu et al., (2010) estudiaron diferentes matrices elastoméricas, incluyendo materiales compuestos a base de SBS, y reportaron que los mismos presentan uniformidad en la transparencia óptica debido a que los agentes de relleno incorporados eran muy pequeños y presentaban además una estrecha distribución de tamaño.

Hasta el momento, los trabajos de investigación relacionados con películas poliméricas y recubrimientos, estaban básicamente orientados a la mejora de la performance mecánica de los mismos como así también de sus propiedades de barrera a diferentes gases. Sin embargo, en la actualidad el estudio de este tipo de materiales también contempla la evaluación del color de los mismos ya que esta propiedad óptica influye directamente en la apariencia del producto final y en la aceptación del mismo por parte del consumidor (Peneva et al., 2006; Wu et al., 2010). En la Tabla 5.1 se presentan los valores de luminosidad (L^*) y los parámetros de cromaticidad (a^* y b^*) de las películas compuestas estudiadas. Respecto a los valores de luminosidad, se observó que la incorporación de las

partículas minerales condujo a una disminución de dicha propiedad óptica en las tres matrices poliméricas estudiadas. De acuerdo con Reis & Canevarolo, (2012), la presencia de arcillas en materiales a base de polipropileno, altera la cristalización de la matriz y la dispersión de la luz entre las fases amorfa y cristalina del polímero y las láminas del mineral, afectando la luminosidad del material compuesto.

Por otra parte, como puede observarse en la Tabla 5.1, la inclusión de partículas de bentonita modificó significativamente los parámetros de cromaticidad de las películas de TPS, HDPE y SBS. Así, se evidenció un incremento tanto en el parámetro a^* (rojo-verde) como en el b^* (azul-amarillo). Esto indicaría que la tonalidad de las películas compuestas resultó más verdosa-amarillenta que la de las matrices sin carga. Según Yoon et al., (2003), el desarrollo de color de los materiales poliméricos con partículas minerales es función del grado de exfoliación de las láminas de arcilla y de las condiciones de procesamiento de los mismos. Por otra parte, Fornes et al., (2003) afirman que el color de los compuestos obtenidos por mezclado en fundido generalmente depende de la tonalidad inherente de las partículas de arcilla. A partir de la incorporación de arcillas naturales a matrices poliméricas se pueden obtener compuestos con tonalidades marrones y amarillentas debido principalmente a la estructura química del mineral y a la presencia de elementos traza. Según Morgan et al., (2005) es poco probable obtener compuestos incoloros empleando como material de relleno arcillas naturales. Otros factores que también afectan el color de este tipo de materiales es el polímero empleado como matriz, como así también el tratamiento previo que hayan sufrido las partículas minerales (Yoon et al., 2003).

Tabla 5.1. Luminosidad (L^*) y parámetros de cromaticidad (a^* : rojo-verde, b^* : azul-amarillo) de las películas compuestas desarrolladas.

Nomenclatura	L^*	a^*	b^*
TPS	90,9 ± 0,1	-0,77 ± 0,03	2,32 ± 0,18
TPS-B	83,7 ± 1,2	0,32 ± 0,05	5,64 ± 0,16
HDPE	88,9 ± 0,2	-0,23 ± 0,04	0,74 ± 0,12
HDPE-B	85,8 ± 1,9	-0,17 ± 0,03	2,38 ± 0,14
SBS	88,3 ± 0,2	-1,27 ± 0,23	3,11 ± 0,62
SBS-B	88,4 ± 0,2	-1,33 ± 0,13	3,73 ± 0,25

5.5.2. Aguas saborizadas y jugos naturales

5.5.2.1. Efecto de la exposición UV en aguas saborizadas y jugos naturales sin proteger

La Figura 5.5.a muestra fotografías de las dos aguas saborizadas comerciales ensayadas antes y después de la exposición a la radiación UV en la cámara (Figura 5.1). Se puede apreciar una reducción significativa del color en ambas bebidas debido a las drásticas condiciones de almacenamiento utilizadas. Variaciones importantes de esta propiedad organoléptica afectan tanto la aceptación del consumidor como la comercialización de bebidas coloreadas. Por lo tanto, cambios en el color pueden conducir a que las bebidas sean retiradas del punto de venta. Un retiro es la acción de remover un alimento de la cadena de suministro donde no existe un problema de salud pública, sino por seguridad o como una precaución, quedando pendiente una futura investigación de un riesgo de seguridad o de salud pública potencial. El retiro de una bebida tiene un impacto negativo desde un punto de vista económico y ambiental, como así también una inevitable pérdida de alimento. Una forma adecuada de disponer una bebida no vendible consiste en reciclar

los materiales de empaquetamiento y recuperar aguas residuales, esta alternativa tiene un costo elevado y no evita la pérdida del alimento.

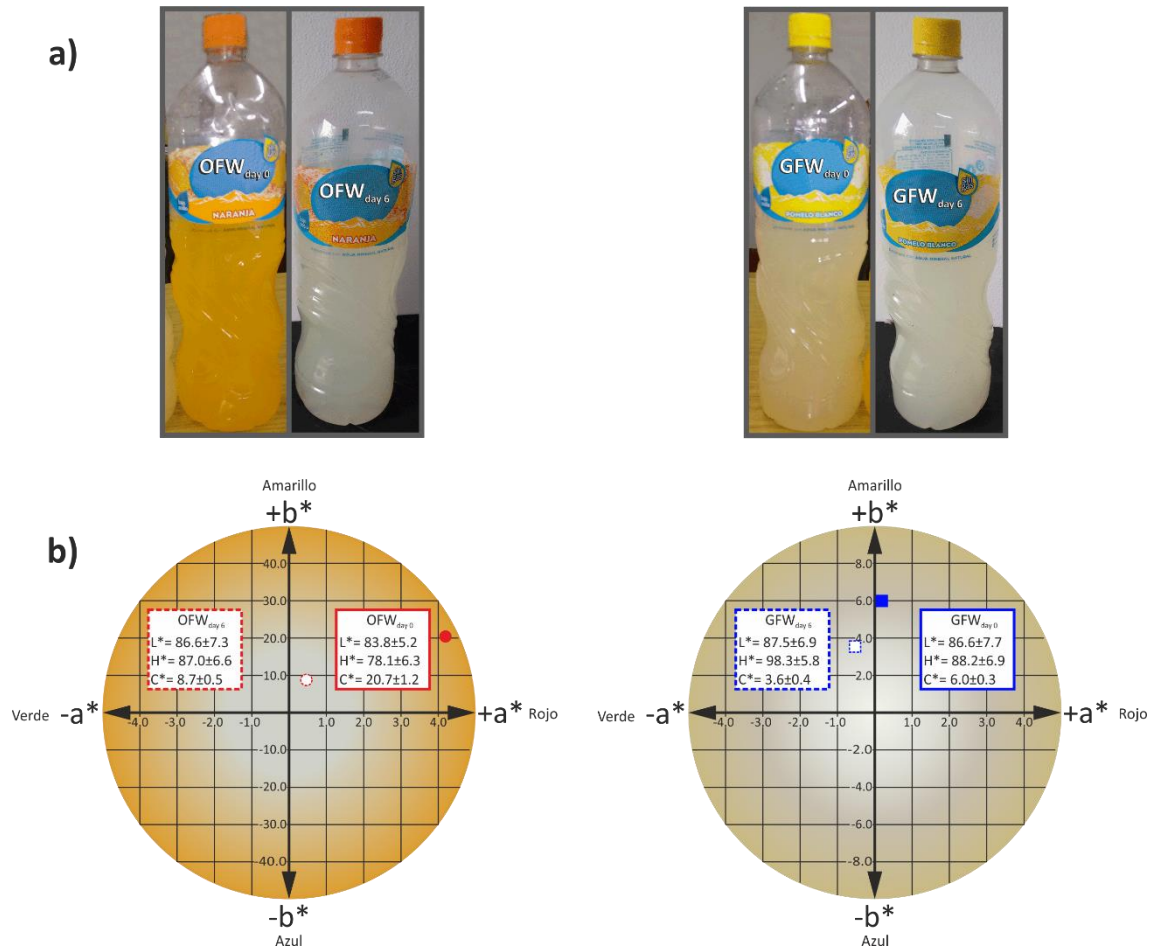


Figura 5.5. a) Fotografía de OFW y GFW antes y después de la exposición a la radiación UV y **b)** Sistema ortogonal de los parámetros de cromaticidad (a^* y b^*), incluyendo los valores de luminosidad (L^*), ángulo Hue (H^*) y Chroma (C^*) de las aguas saborizadas (OFW y GFW). Símbolos: (●) OFW_{día0}, (○) OFW_{día6}, (■) GFW_{día0}, and (□) GFW_{día6}. Día 0 y día 6 corresponden a los tiempos de exposición (inicial y a los 6 días de irradiación).

La Figura 5.5.b muestra un sistema ortogonal que representa los parámetros de cromaticidad, a^* y b^* de las aguas OFW y GFW. Se intentó representar los parámetros de cromaticidad y luminosidad de ambas bebidas coloreadas antes y después de la exposición UV mediante el coloreado de las zonas circulares. Respecto a la OFW, a pesar de que los valores estaban ubicados en el primer cuadrante de este sistema, se evidenció una

disminución significativa de los parámetros de cromaticidad. Las condiciones drásticas de almacenamiento redujeron en 8,6 y 2,3 veces los valores de a^* y b^* respectivamente. Los parámetros L^* , H^* , and C^* se incluyeron dentro del sistema ortogonal. Sin embargo, luego de 6 días de exposición UV, la luminosidad (L^*) de OFW no fue afectada de forma significativa. El ángulo Hue (H^*) describe el tono del color, mientras que Chroma (C^*) indica la separación entre un tono de color específico y un gris con la misma luminosidad, lo que representa la saturación del color. Como se puede observar, la radiación UV induce en OFW una disminución leve en H^* y un cambio significativo en C^* .

Visualmente, el color de GWF estuvo menos afectado por la exposición UV que el correspondiente a OFW. Esta observación está de acuerdo con los cambios registrados en los parámetros de cromaticidad a^* y b^* . Se registró una reducción de ~ 8 veces en a^* , mientras que b^* solamente disminuyó 1,7 veces. Al igual que para OFW, la luminosidad y el tono de color (H^*) no fueron casi afectados. En el caso de la saturación del color (C^*) se calculó una reducción del 40 %.

La Figura 5.6 muestra el espectro de absorción de las aguas saborizadas de naranja y pomelo antes y después de la exposición UV. Ambas bebidas absorbieron solamente dentro de la región UV, mostrando picos de absorción máxima en los valores de ~ 230 nm y ~ 260 nm hasta los 6 días de exposición. Comparando el espectro de las muestras iniciales con aquellas expuestas durante 6 días, la intensidad de los picos disminuyó significativamente. Las muestras irradiadas por más de 12 días no mostraron ningún pico de absorción ni en la región UV ni en la región visible. Las señales localizadas en ~ 230 nm y ~ 260 nm pueden atribuirse a los compuestos presentes en ambas bebidas coloreadas. En el caso de OFW, los ingredientes declarados en la etiqueta del producto son: jugo de naranja natural, jarabe de maíz de alta fructosa (JMAF), ácido cítrico, benzoato de sodio, sorbato de potasio, ácido

etilendiaminotetraacético (EDTA), amarillo ocaso, tartrazina, tocoferol, citamina B3, B5 y B6. Para GFW, los ingredientes declarados son: jugo de pomelo natural, jarabe de maíz de alta fructosa (JMAF), ácido cítrico, citrato de sodio, benzoato de sodio, sorbato de potasio, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), amarillo ocaso, tartrazina, tocoferol, citamina B3, B5 y B6. El benzoato de sodio y el amarillo ocaso tienen picos de absorbancia a 224 nm y 234 nm respectivamente, contribuyendo a la absorción de ambas bebidas comerciales en los ~ 230 nm (Ma et al., 2015; Pavanelli, Bispo, Nascentes, & Augusti, 2011). Mientras que el amarillo ocaso (261 nm), tartrazina (258 nm) y la vitamina B3 (257,5; 262,5 y 268,4 nm) contribuyen al segundo pico (~ 260 nm) (Kumar Trivedi et al., 2015; Pavanelli et al., 2011; Saleh, Hashem, & Salahi, 2016).

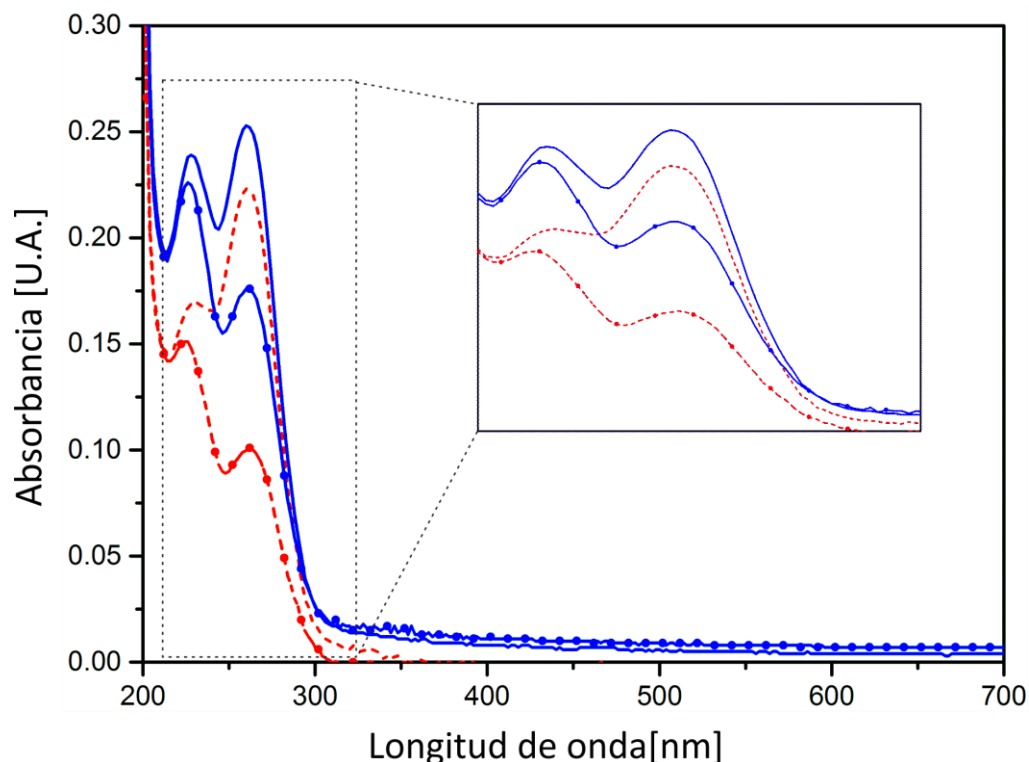


Figura 5.6. Espectros de absorción de las aguas saborizadas naranja (OFW) y pomelo (GFW). Símbolos: (---) OFW_{día0}, (---●---) OFW_{día6}, (—) GFW_{día0} y (—●—) GFW_{día6}. Día 0 y día 6 corresponden a los tiempos de exposición (inicial y 6 días de irradiación).

Adicionalmente, algunos compuesto de los jugos naturales son también responsables de la absorción a ~ 230 nm y ~ 260 nm. La Figura 5.7 muestra el espectro de absorción de los jugos naturales de naranja (FOJ) (Figura 5.7.a) y pomelo (FGJ) (Figura 5.7.b) sin irradiación e irradiados con UV durante 6 días. Como se puede observar, el espectro de FOJ antes de la exposición UV presenta 3 picos máximos de absorción a aproximadamente 227, 241 y 318 nm (Figura 5.7.a). La irradiación UV produjo una reducción en la intensidad de absorción y un leve cambio en la forma del espectro de FOJ, el cual presenta dos picos en 223 nm y 269 nm, y un hombro en 318 nm. En el caso de FGJ, el espectro del jugo sin irradiar muestra tres picos localizados en 230, 282 y 319 nm (Figura 5.7.b). De manera similar al FOJ, la irradiación induce una disminución en la absorción UV del FGJ, mientras que la forma de su espectro sufrió modificaciones mínimas, evidenciando la presencia de dos picos en 222 nm y 279 nm, y un hombro en 337 nm. Chanson-Rolle et al., (2016) reportaron que el jugo natural de naranja contiene vitamina C, folatos y polifenoles cítricos (naringina, hesperidina y naringenina). Mientras que los mayores compuesto bioactivos presentes en los pomelos incluyen a flavonoides, limonoides, carotenoides, furanocumarinas y ácidos orgánicos (Uckoo et al., 2013). La vitamina C (ácido ascórbico) absorbe cerca de los 263 nm (Rameshkumar, Sivasudha, Jeyadevi, Arul Ananth, & Pradeepha, 2012); el folato bioactivo más común tiene un máximo de absorción en 290 nm (Williams, Jacobson, Kim, Kim, & Jacobson, 2012); para la mayoría de los flavonoides, el espectro UV/Visible exhibe por lo menos 2 bandas de absorción, una en el rango de los 240 a 280 nm y una segunda entre los 300 y 400 nm (Anouar, Gierschner, Duroux, & Trouillas, 2012); los limonoides presentan un pico de absorción a ~ 210 nm (Tian & Ding, 2000); los carotenoides absorben en la región visible (Karp, 2010); y las furanocumarinas tienen un pico de absorción máximo en ~ 310 nm (Hung, Suh, & Wang, 2017).

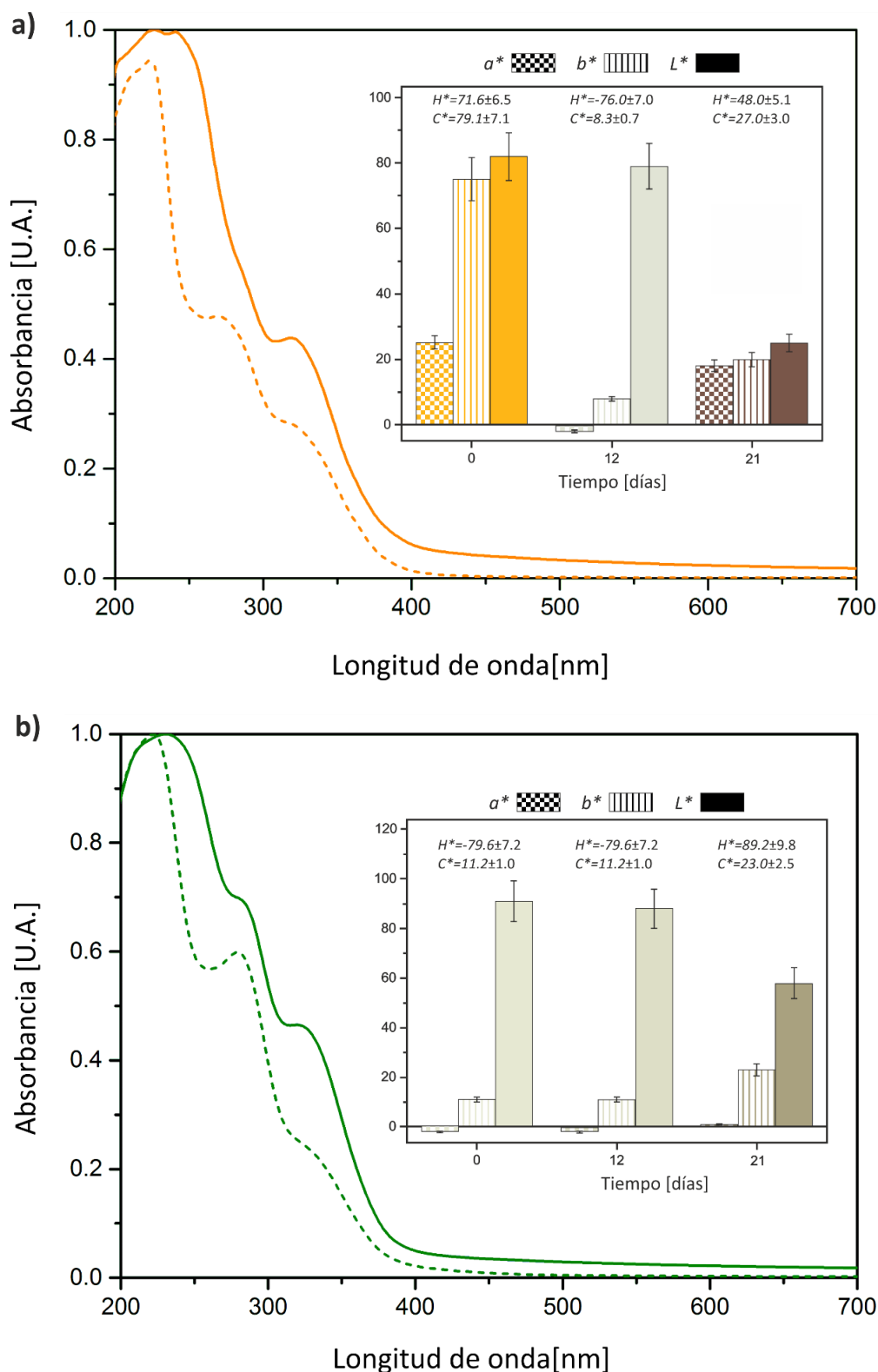


Figura 5.7. Espectros de absorción y parámetros de cromaticidad (a^* y b^*), luminosidad (L^*), ángulo Hue y Chroma (C^*) de: **a)** jugo de naranja natural (FOJ) y **b)** jugo de pomelo natural (FGJ), antes y después de la exposición a radiación UV. Símbolos: (—) día 0 y (---) día 6.

En la Figura 5.7, también se incluye un gráfico de barras que muestra los cambios en los parámetros de cromaticidad y luminosidad inducidos por la exposición UV para cada jugo natural (FOJ y FGJ). Además, el ángulo Hue y los valores de Chroma se muestran en la parte superior del gráfico. El color de las barras de los gráficos corresponden al color de los jugos antes y después de la exposición UV (12 y 21 días). Esto se logró seteando en el modelo de color CieLab del software utilizado los parámetros de cromaticidad y los valores de luminosidad de cada muestra. La variación de color en ambos jugos naturales durante el ensayo se pudo observar a simple vista y estaba en acuerdo con los parámetros medidos. Luego de 12 días de irradiación, el FOJ ya no mostraba el típico color naranja principalmente atribuidos a la gran disminución de los valores de a^* y b^* . Al mismo tiempo se observaron a los 21 días cambios de color significativo para FGJ debidos al incremento de los parámetros de cromaticidad y reducción en luminosidad. Como es de esperar, el efecto de la radiación UV sobre H^* y C^* está en concordancia con las variaciones de a^* y b^* .

5.5.2.2. Efecto de la exposición UV en aguas saborizadas enfundadas

Los packs conformados por 4 botellas de aguas saborizadas (2 de cada sabor) se enfundaron con las películas protectoras desarrolladas (HDPE, HDPE-B, SBS, SBS-B, TPS, TPS-B y CPF) y expusieron a radiación UV usando un pack sin envoltorio como control. Las Figuras 5.8 a 5.10 corresponden al espectro UV de todas las muestras contempladas en este diseño experimental.

El espectro de absorción (Figura 5.8) evidencia un efecto de protección UV de las películas de HDPE en ambas aguas saborizadas luego de 6 días de exposición. Como se puede observar, las películas que contienen 5 %p/p de bentonita actuaron como mejor barrera al UV para ambas bebidas en comparación con el film de HDPE sin carga y el comercial (CPF). Un comportamiento similar se observó para las películas de SBS y TPS en las Figuras 5.9 y 5.10. En general, no se detectaron diferencias significativas en el efecto de protección para las 3 películas sin carga (HDPE, SBS y TPS) y la película comercial (CPF) utilizada.

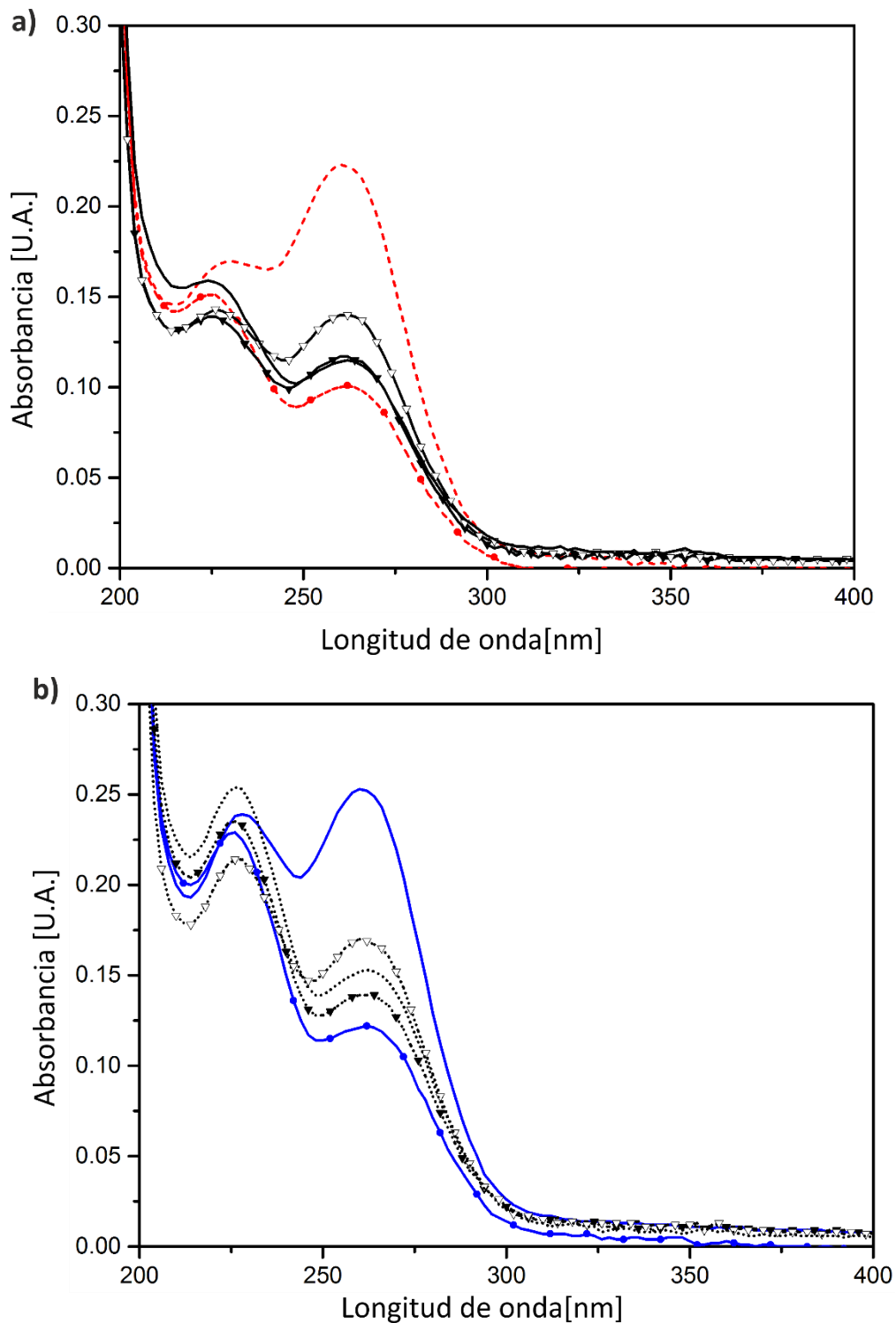


Figura 5.8. Espectros de absorción de: **a)** agua saborizada de naranja (OFW) y **b)** agua saborizada de pomelo (GFW), sin enfundar y enfundadas con películas protectoras a base de HDPE. Símbolos: **a)** (---) OFW_{día0}, (-●-) OFW_{día6}, (-▼-) OFW/HDPE_{día6}, (-▽-) OFW/HDPE-B_{día6} y (—) OFW/CPF_{día6}. **b)** (—) GFW_{día0} y (-●-) GFW_{día6}, (···▼···) GFW/HDPE_{día6}, (···▽···) GFW/HDPE-B_{día6} y (·····) GFW/CPF_{día6}. Día 0 y día 6 corresponden a los tiempos de exposición (inicial y 6 días de irradiación).

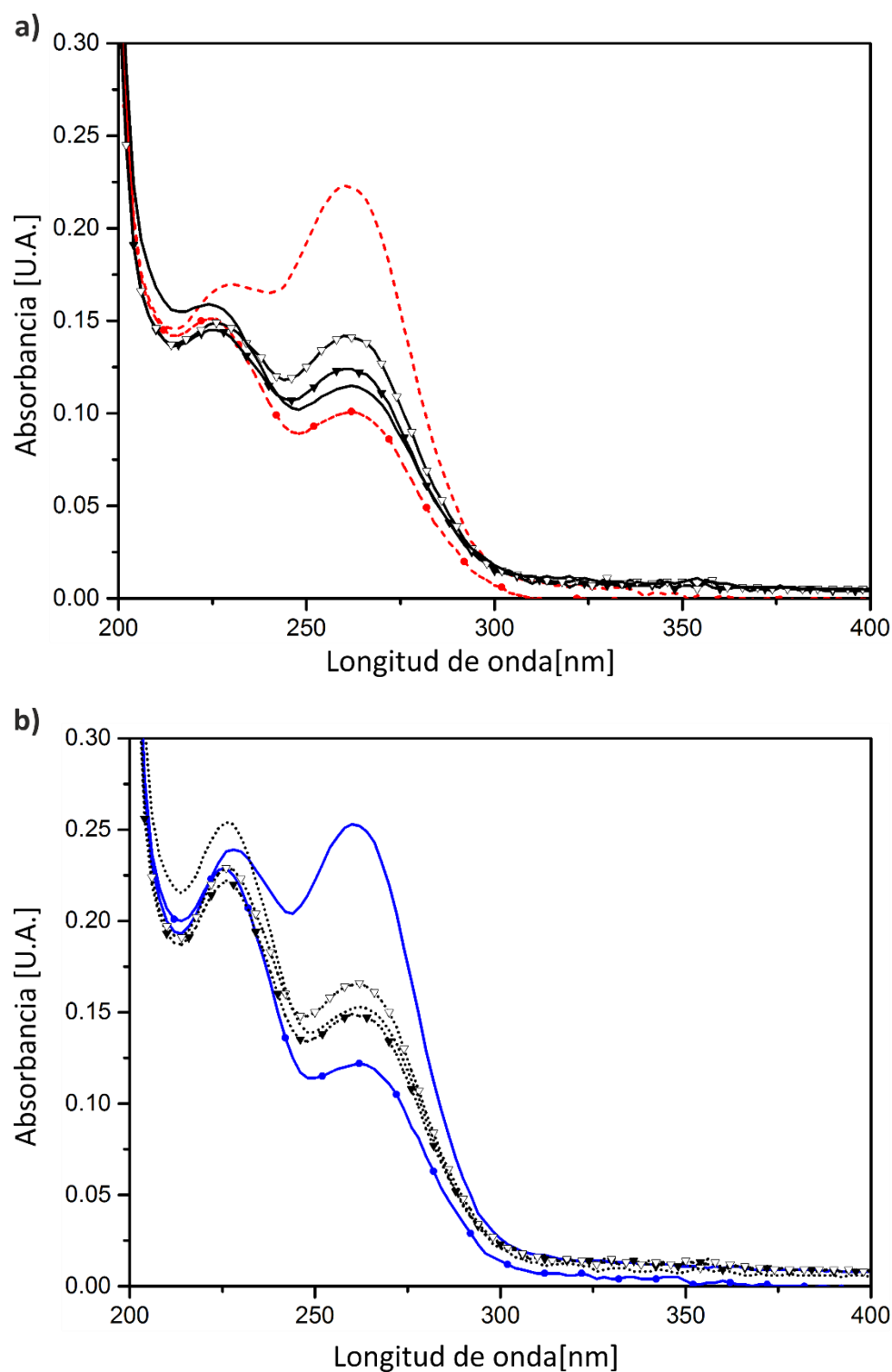


Figura 5.9. Espectros de absorción de: **a)** agua saborizada de naranja (OFW) y **b)** agua saborizada de pomelo (GFW), sin enfundar y enfundadas con películas protectoras a base de SBS. Símbolos: **a)** (---) OFW_{día0}, (-●-) OFW_{día6}, (-▼-) OFW/SBS_{día6}, (-▽-), OFW/SBS-B_{día6} y (—) OFW/CPF_{día6}. **b)** (—) GFW_{día0} y (-●-) GFW_{día6}, (···▼···) GFW/SBS_{día6}, (···▽···) GFW/SBS-B_{día6} y (·····) GFW/CPF_{día6}. Día 0 y día 6 corresponden a los tiempos de exposición (inicial y 6 días de irradiación).

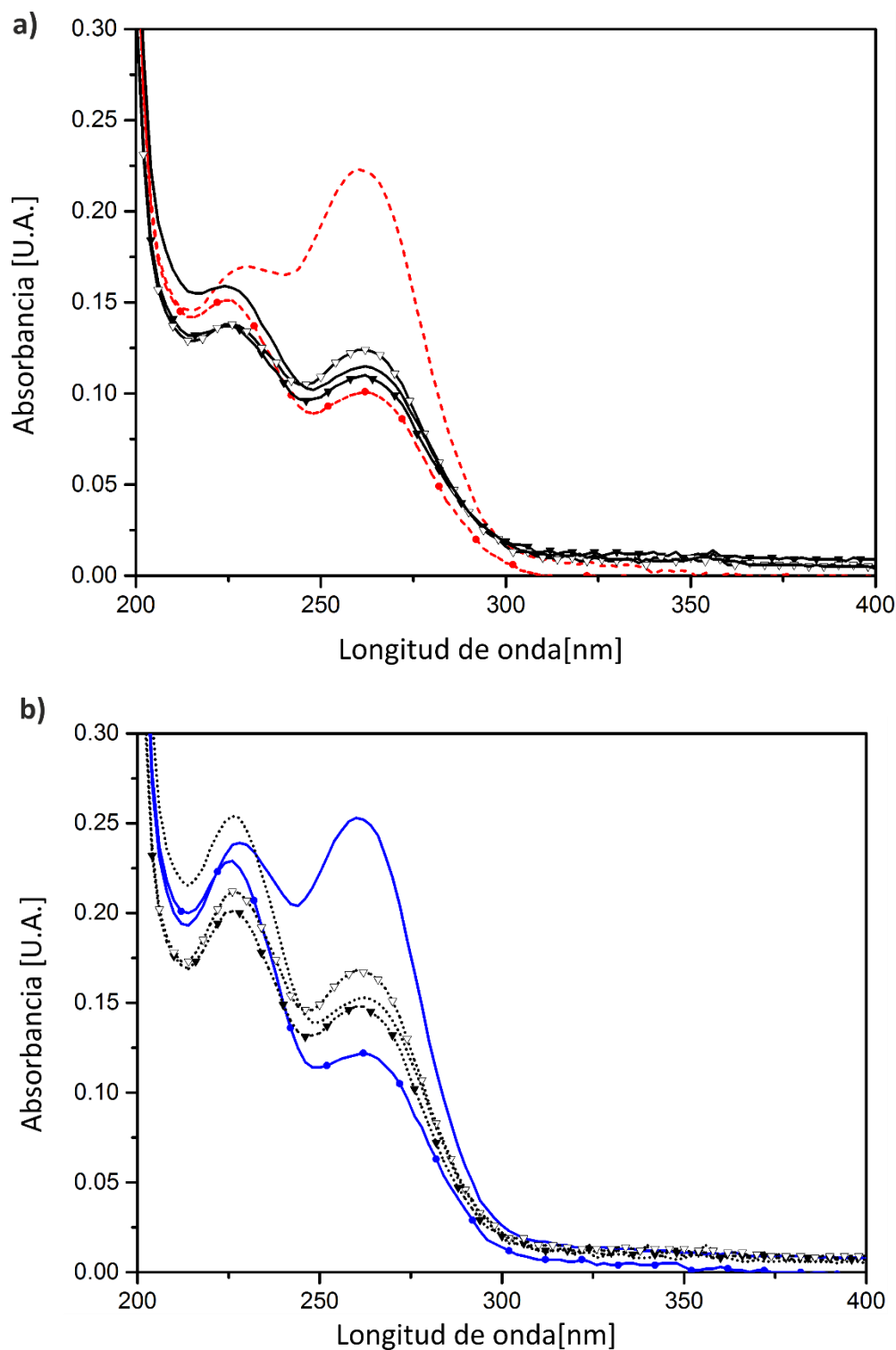


Figura 5.10. Espectros de absorción de: **a)** agua saborizada de naranja (OFW) y **b)** agua saborizada de pomelo (GFW), sin enfundar y enfundadas con películas protectoras a base de SBS. Símbolos:
a) (---) OFW_{día0}, (-.-.-) OFW_{día6}, (-▼-) OFW/TPS_{día6}, (-▽-) OFW/TPS-B_{día6} y (—) OFW/CPF_{día6}.
b) (—) GFW_{día0} y (-.-.-) GFW_{día6}, (···▼···) GFW/TPS_{día6}, (···▽···) GFW/TPS-B_{día6} y (·····) GFW/CPF_{día6}.
 Día 0 y día 6 corresponden a los tiempos de exposición (inicial y 6 días de irradiación).

Las Tablas 5.2 y 5.3 muestran el efecto de la radiación UV sobre los parámetros de cromaticidad (a^* y b^*), luminosidad (L^*), ángulo Hue (H^*) y Chroma (C^*) de ambas bebidas saborizadas sin enfundar y enfundadas, luego de 6 días de exposición, con las diferentes películas protectoras desarrolladas. En cuanto al OFW, el efecto de protección de todas las películas estudiadas solamente se evidenció en el parámetro a^* . La radiación UV indujo una reducción significativa de este parámetro y el envoltorio de los packs minimizó este efecto, el cual fue mejorado mediante la utilización de las películas con bentonita o del CPF. El parámetro b^* también sufrió una reducción durante la exposición UV, pero en este caso la variación de cromaticidad no pudo ser evitada con las películas empleadas en el estudio. Al igual que lo observado para el OFW sin envoltorio, la luminosidad no cambió en las muestras protegidas. Debido a que el ángulo Hue y Chroma dependen de las variables a^* y b^* , su cambio está relacionado al de estos parámetros.

Tabla 5.2. Parámetros de cromaticidad (a^* y b^*), luminosidad (L^*), ángulo Hue (H^*) y Chroma (C^*), del agua saborizada de naranja (OFW), enfundada y sin enfundar con diferentes películas protectoras. Día 0 y día 6 corresponden a los tiempos de exposición.

Nomenclatura	a^*	b^*	L^*	H^*	C^*
OFW _{día0}	4,3 ± 0,2	20,2 ± 1,2	83,8 ± 5,2	78,1 ± 6,1	20,7 ± 1,2
OFW _{día6}	0,5 ± 0,0	8,7 ± 0,7	86,6 ± 7,3	86,7 ± 6,6	8,7 ± 0,5
OFW/HDPE _{día6}	1,2 ± 0,3	7,0 ± 0,7	86,9 ± 0,1	80,3 ± 8,0	7,1 ± 0,7
OFW/HDPE-B _{día6}	2,3 ± 0,0	9,3 ± 0,1	86,3 ± 0,1	76,1 ± 0,8	9,6 ± 0,1
OFW/SBS _{día6}	1,4 ± 0,1	8,3 ± 0,7	86,6 ± 0,5	80,4 ± 8,0	8,4 ± 7,9
OFW/SBS-B _{día6}	2,1 ± 0,2	8,7 ± 0,8	86,5 ± 0,9	76,4 ± 7,2	8,9 ± 0,8
OFW/TPS _{día6}	1,3 ± 0,1	7,0 ± 0,7	86,8 ± 0,1	79,5 ± 0,8	7,1 ± 0,7
OFW/TPS-B _{día6}	2,2 ± 0,2	9,8 ± 0,1	86,9 ± 0,6	77,3 ± 1,2	10,0 ± 0,1
OFW/CPF _{día6}	2,2 ± 0,2	9,6 ± 0,7	86,2 ± 0,2	77,1 ± 2,3	9,8 ± 0,1

La Tabla 5.3 presenta los resultados del GFW. La exposición de esta bebida a la radiación UV provocó una disminución significativa de los parámetros a^* y b^* . Ninguna de las películas ensayadas presentó un efecto protector sobre estos parámetros de cromaticidad, independientemente de la naturaleza de la matriz y de la presencia de las cargas. De manera similar que para el OFW, L^* no se modificó y H^* y C^* se modificaron en acuerdo a los cambios de a^* y b^* .

Tabla 5.3. Parámetros de cromaticidad (a^* y b^*), luminosidad (L^*), ángulo Hue (H^*) y Chroma (C^*), del agua saborizada de pomelo (GFW), enfundada y sin enfundar con diferentes películas protectoras. Día 0 y día 6 corresponden a los tiempos de exposición.

Nomenclatura	a^*	b^*	L^*	H^*	C^*
GFW _{día0}	0,2 ± 0,0	6,0 ± 0,5	86,6 ± 7,7	88,2 ± 6,9	6,0 ± 0,3
GFW _{día6}	-0,5 ± 0,0	3,5 ± 0,3	87,5 ± 6,9	98,3 ± 5,8	3,6 ± 0,4
GFW/HDPE _{día6}	-0,4 ± 0,0	3,4 ± 0,0	87,8 ± 0,0	96,7 ± 0,0	3,4 ± 0,0
GFW/HDPE-B _{día6}	-0,3 ± 0,0	3,7 ± 0,2	87,7 ± 0,0	95 ± 4,2	3,7 ± 0,2
GFW/SBS _{día6}	-0,4 ± 0,0	3,3 ± 0,1	87,5 ± 0,2	97,4 ± 2,4	3,3 ± 0,1
GFW/SBS-B _{día6}	-0,3 ± 0,1	3,7 ± 0,7	87,5 ± 0,6	95,4 ± 6,1	3,7 ± 0,7
OFW/TPS _{día6}	-0,4 ± 0,1	3,7 ± 0,6	87,4 ± 0,8	96,2 ± 6,6	3,7 ± 0,6
GFW/TPS-B _{día6}	-0,4 ± 0,0	3,7 ± 0,5	87,6 ± 0,4	96,8 ± 8,3	3,7 ± 0,5
GFW/CPF _{día6}	-0,4 ± 0,0	4,1 ± 0,5	86,9 ± 0,4	94,9 ± 8,3	4,2 ± 0,5

Para poder evaluar el efecto de protección UV de las películas estudiadas, se calcularon las propiedades ópticas a partir de ensayos espectrofotométricos. La Tabla 5.4 incluye información sobre la transparencia y capacidad de barrera UV de las películas protectoras. Los materiales de empaquetamiento transparente son atractivos desde el punto de vista de mercadeo y su efecto protector sobre los productos empacados es muy importante (Huvaere & Skibsted, 2015). Particularmente, en el caso de las bebidas coloreadas un

empaquetamiento claro y transparente permite a las marcas mostrar el producto. Para calcular la transparencia de las películas comunmente es usada la transmitancia a 600 nms (Fang, Tung, Britt, Yada, & Dalglish, 2002; Han & Floros, 1997; Shiku, Hamaguchi, & Tanaka, 2003; Yan, Hou, Guo, & Dong, 2012). Los valores obtenidos para las películas protectoras estudiadas estuvieron en acuerdo a los reportados por Yan et al., (2012) para películas basadas en diferentes polímeros sintéticos y almidón.

Tabla 5.4. Transparencia y capacidad de barrera UV de las películas basadas en HDPE, SBS y TPS, y sus compuestos con 5 %p/p de bentonita natural. También se incluyen las propiedades ópticas del de la película comercial.

Nomenclatura	HDPE	HDPE-B	SBS	SBS-B	TPS	TPS-B	CPF
Transparencia [%/mm]	13,4	13,4	11,3	11,1	11,2	10,9	61,8
Capacidad de barrera UV [U.A.·nm/mm]*	249	286	112	144	190	247	-

*Calculada de los picos de absorción: 250 – 295 nm para el HDPE y HDPE-B, 330 – 400 nm para el SBS y SBS-B y 250 – 300 nm para el TPS y TPS-B.

A pesar de que las películas protectoras desarrolladas en este trabajo fueron menos transparentes (~ 6 veces) que el CPF, permanecieron traslucidas, permitiendo identificar el color del agua saborizada. El agregado de partículas minerales a las matrices poliméricas mejoró el efecto protector de las películas contra la radiación UV sin cambiar su transparencia. En cuanto a la capacidad de barrera UV, todos los materiales propuestos fueron capaces de absorber dentro de la región UV excepto por la película comercial CPF. El hecho de que la película protectora comercial no mostró capacidad anti-UV se debe a que el LDPE es transparente a la radiación UV (200 – 400 nm) (Yang & Rånby, 1999). El agregado de partículas incrementó esta capacidad en 15 % para el HDPE-B y en 30 % para

el SBS-B y TPS-B. Este aumento concuerda con el espectro mostrado en las Figuras 5.8 a 5.10. Las películas basadas en HDPE y TPS absorbieron en el mismo rango (250 – 300 nm), mientras que las películas de SBS absorbieron entre 330 y 400 nm. Estos rangos de absorción diferentes representan una ventaja para proteger diferentes componentes de cada agua saborizada.

5.6. CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas compuestas a partir del agregado de partículas minerales a un copolímero tribloque de poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS), las cuales fueron comparadas con películas compuestas basadas en polietileno de alta densidad (HDPE) y en una matriz biodegradable: almidón de maíz termoplástico (TPS). Como agente de relleno se empleó bentonita natural y se demostró la factibilidad de procesar los compuestos a partir de la incorporación de 5 %p/p mediante mezclado en fundido. Adicionalmente, se obtuvieron películas por termocompresión que resultaron flexibles, homogéneas y translúcidas, con una leve tonalidad amarillenta. Mediante SEM se observó una buena distribución del relleno en las tres matrices.

Las películas desarrolladas se emplearon como empaquetamiento secundario de dos aguas saborizadas cítricas. Se demostró que estas bebidas, que utilizan jugos cítricos naturales en su formulación, sufren radiación oxidativa al ser expuestas a la radiación UV, modificando así su color y composición química. Estos cambios pueden afectar la aceptabilidad del producto por parte de los consumidores, lo que puede llevar a una pérdida tanto del alimento como económica. El uso de las películas desarrolladas en este trabajo, reducen la degradación de las aguas saborizadas, minimizando este problema.

El agregado de bentonita a las matrices poliméricas, mejoró el efecto protector de las películas frente a radiación UV sin afectar su transparencia. La longitud de onda en la que estos materiales reducen la degradación de aguas saborizadas depende de la naturaleza del polímero. Esta característica se puede considerar como una ventaja ya que permite proteger diferentes compuestos químicos presentes en las bebidas. Los resultados demostraron que es posible obtener materiales compuestos con diferentes características para ser utilizados como empaquetamiento secundario que permite proteger bebidas coloreadas susceptibles a la radiación UV.

5.7. REFERENCIAS

- Abdallah, W., & Yilmazer, U. (2011). Novel thermally stable organo-montmorillonites from phosphonium and imidazolium surfactants. *Thermochimica Acta*, 525(1–2), 129–140. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.07.028>
- Abu-Jdayil, B. (2011). Rheology of sodium and calcium bentonite–water dispersions: Effect of electrolytes and aging time. *International Journal of Mineral Processing*, 98(3–4), 208–213. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.01.001>
- Anon. (2004). *The fruit of the desert* (Saudi Date Market, issue 7). , Al-Butain Agricultural Cooperative Association (BACA).
- Anouar, E. H., Gierschner, J., Duroux, J.-L., & Trouillas, P. (2012). UV/Visible spectra of natural polyphenols: A time-dependent density functional theory study. *Food Chemistry*, 131(1), 79–89. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.08.034>
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013). General Introduction. In *Developments in Clay Science* (Vol. 5, pp. 1–19). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8>
- Bertagnolli, C., Kleinübing, S. J., & da Silva, M. G. C. (2011). Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. *Applied Clay Science*, 53(1), 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.002>

- Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, *140*(2), 114–131. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008>
- Caglar, B., Cubuk, O., Demir, E., Coldur, F., Catir, M., Topcu, C., & Tabak, A. (2015). Characterization of AlFe-pillared Unye bentonite: A study of the surface acidity and catalytic property. *Journal of Molecular Structure*, *1089*, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.02.034>
- Castillo, L., López, O., López, C., Zaritzky, N., García, M. A., Barbosa, S., & Villar, M. (2013). Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, *95*(2), 664–674. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.026>
- Chanson-Rolle, A., Braesco, V., Chupin, J., & Bouillot, L. (2016). Nutritional Composition of Orange Juice: A Comparative Study between French Commercial and Home-Made Juices. *Food and Nutrition Sciences*, *07*(04), 252–261. <https://doi.org/10.4236/fns.2016.74027>
- Cherif Lahimer, M., Ayed, N., Horriche, J., & Belgaied, S. (2017). Characterization of plastic packaging additives: Food contact, stability and toxicity. *Arabian Journal of Chemistry*, *10*, S1938–S1954. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.022>
- Choo, K. Y., & Bai, K. (2015). Effects of bentonite concentration and solution pH on the rheological properties and long-term stabilities of bentonite suspensions. *Applied Clay Science*, *108*, 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.023>
- Chrissopoulou, K., Altintzi, I., Anastasiadis, S. H., Giannelis, E. P., Pitsikalis, M., Hadjichristidis, N., & Theophilou, N. (2005). Controlling the miscibility of polyethylene/layered silicate nanocomposites by altering the polymer/surface interactions. *Polymer*, *46*(26), 12440–12451. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.106>
- Coles, R. (Ed.). (2003). *Food packaging technology*. Oxford: Blackwell Publ. [u.a.].
- Cyras, V. P., Manfredi, L. B., Ton-That, M.-T., & Vázquez, A. (2008). Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, *73*(1), 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.11.014>
- Fang, Y., Tung, M. A., Britt, I. J., Yada, S., & Dalgleish, D. G. (2002). Tensile and Barrier Properties of Edible Films Made from Whey Proteins. *Journal of Food Science*, *67*(1), 188–193. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb11381.x>
- Fornes, T. D., Yoon, P. J., & Paul, D. R. (2003). Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer*, *44*(24), 7545–7556. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.09.034>

- Fu, B. X., Lee, A., & Haddad, T. S. (2004). Styrene–Butadiene–Styrene Triblock Copolymers Modified with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. *Macromolecules*, 37(14), 5211–5218. <https://doi.org/10.1021/ma049753m>
- Gu, J., Xu, H., & Wu, C. (2014). Thermal and Crystallization Properties of HDPE and HDPE/PP Blends Modified with DCP. *Advances in Polymer Technology*, 33(1). <https://doi.org/10.1002/adv.21384>
- Haider, S., Kausar, A., & Muhammad, B. (2016). Overview of Various Sorts of Polymer Nanocomposite Reinforced with Layered Silicate. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(7), 723–743. <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1098701>
- Han, J. H., & Floros, J. D. (1997). Casting Antimicrobial Packaging Films and Measuring Their Physical Properties and Antimicrobial Activity. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 13(4), 287–298. <https://doi.org/10.1177/875608799701300405>
- Hung, W.-L., Suh, J. H., & Wang, Y. (2017). Chemistry and health effects of furanocoumarins in grapefruit. *Journal of Food and Drug Analysis*, 25(1), 71–83. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2016.11.008>
- Huvaere, K., & Skibsted, L. H. (2015). Flavonoids protecting food and beverages against light: Flavonoids protecting food and beverages against light. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(1), 20–35. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6796>
- Idrus, S. S., Ismail, H., & Palaniandy, S. (2011). Study of the effect of different shapes of ultrafine silica as fillers in natural rubber compounds. *Polymer Testing*, 30(2), 251–259. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.10.002>
- İşçi, S., Günister, E., Ece, Ö. I., & Güngör, N. (2004). The modification of rheologic properties of clays with PVA effect. *Materials Letters*, 58(12–13), 1975–1978. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.01.001>
- Ismail, H., & Mathialagan, M. (2012). Comparative study on the effect of partial replacement of silica or calcium carbonate by bentonite on the properties of EPDM composites. *Polymer Testing*, 31(2), 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.09.002>
- Kampeeraappun, P., Aht-ong, D., Pentrakoon, D., & Srikulkit, K. (2007). Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydrate Polymers*, 67(2), 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.05.012>
- Karp, G. (2010). *Cell and molecular biology: concepts and experiments* (6th ed). Hoboken, NJ: John Wiley.
- Kotal, M., & Bhowmick, A. K. (2015). Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*, 51, 127–187. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.10.001>

- Kumar, K. R. (2005). PACKAGING ASPECTS OF BEVERAGES: CARBONATED AND NON-CARBONATED. In *Plastics in Food Packaging* (pp. 133–144). Mumbai, India: Indian Centre for Plastics in the Environment (ICPE).
- Kumar Trivedi, M., Branton, A., Trivedi, D., Nayak, G., Bairwa, K., & Jana, S. (2015). Spectroscopic Characterization of Disulfiram and Nicotinic Acid after Biofield Treatment. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 6(5). <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000265>
- Li, H., Zhang, Z., Song, K., Lee, S., Chun, S.-J., Zhou, D., & Wu, Q. (2014). Effect of Durability Treatment on Ultraviolet Resistance, Strength, and Surface Wettability of Wood Plastic Composite. *BioResources*, 9(2). <https://doi.org/10.15376/biores.9.2.3591-3601>
- Liao, M., Zhu, J., Xu, H., Li, Y., & Shan, W. (2004). Preparation and structure and mechanical properties of poly(styrene-b-butadiene)/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(5), 3430–3434. <https://doi.org/10.1002/app.20372>
- Liao, R., Yang, B., Yu, W., & Zhou, C. (2007). Isothermal cold crystallization kinetics of polylactide/nucleating agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(1), 310–317. <https://doi.org/10.1002/app.25733>
- Lietz, S., Yang, J.-L., Bosch, E., Sandler, J. K. W., Zhang, Z., & Altstädt, V. (2007). Improvement of the Mechanical Properties and Creep Resistance of SBS Block Copolymers by Nanoclay Fillers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(1), 23–32. <https://doi.org/10.1002/mame.200600280>
- Lu, H., Hu, Y., Xiao, J., Kong, Q., Chen, Z., & Fan, W. (2005). The influence of irradiation on morphology evolution and flammability properties of maleated polyethylene/clay nanocomposite. *Materials Letters*, 59(6), 648–651. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.10.057>
- Ma, M., Gu, J., Yang, M., Li, Z., Lu, Z., Zhang, Y., Xing, P., Li, S., Chu, X., Wang, Y., Li, Q., Lin, M., & Hao, A. (2015). Controllable self-assemblies of sodium benzoate in different solvent environments. *RSC Advances*, 5(86), 70178–70185. <https://doi.org/10.1039/C5RA13026C>
- Magalhães, N. F., & Andrade, C. T. (2010). Calcium bentonite as reinforcing nanofiller for thermoplastic starch. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21(2), 202–208. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532010000200003>
- Manohar, D. M., Noeline, B. F., & Anirudhan, T. S. (2006). Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. *Applied Clay Science*, 31(3–4), 194–206. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.08.008>
- Manzocco, L., Kravina, G., Calligaris, S., & Nicoli, M. C. (2008). Shelf Life Modeling of Photosensitive Food: The Case of Colored Beverages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(13), 5158–5164. <https://doi.org/10.1021/jf800072u>

- Marsh, K., & Bugusu, B. (2007). Food Packaging - Roles, Materials, and Environmental Issues. *Journal of Food Science*, 72(3), R39–R55. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x>
- Mbey, J. A., Hoppe, S., & Thomas, F. (2012). Cassava starch–kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties. *Carbohydrate Polymers*, 88(1), 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.091>
- Mbey, J. A., & Thomas, F. (2015). Components interactions controlling starch–kaolinite composite films properties. *Carbohydrate Polymers*, 117, 739–745. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.053>
- Melo, C. de, Garcia, P. S., Grossmann, M. V. E., Yamashita, F., Dall’Antônia, L. H., & Mali, S. (2011). Properties of extruded xanthan-starch-clay nanocomposite films. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 54(6), 1223–1333. <https://doi.org/10.1590/S1516-89132011000600019>
- Moreno-Osorio, L., Garcia, M., & Villalobos-Carvajal, R. (2010). Effect of Polygodial on Mechanical, Optical and Barrier Properties of Chitosan Films. *Journal of Food Processing and Preservation*, 34(2), 219–234. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2009.00373.x>
- Morgan, A. B., Chu, L.-L., & Harris, J. D. (2005). A flammability performance comparison between synthetic and natural clays in polystyrene nanocomposites. *Fire and Materials*, 29(4), 213–229. <https://doi.org/10.1002/fam.881>
- Ninago, M. D., López, O. V., Lencina, M. M. S., García, M. A., Andreucetti, N. A., Ciolino, A. E., & Villar, M. A. (2015). Enhancement of thermoplastic starch final properties by blending with poly(ϵ -caprolactone). *Carbohydrate Polymers*, 134, 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.007>
- Osman, M. A., Rupp, J. E. P., & Suter, U. W. (2005). Effect of non-ionic surfactants on the exfoliation and properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites. *Polymer*, 46(19), 8202–8209. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.101>
- Park, H.-M., Lee, S.-R., Chowdhury, S. R., Kang, T.-K., Kim, H.-K., Park, S.-H., & Ha, C.-S. (2002). Tensile properties, morphology, and biodegradability of blends of starch with various thermoplastics. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(11), 2907–2915. <https://doi.org/10.1002/app.11332>
- Pavanelli, S. P., Bispo, G. L., Nascentes, C. C., & Augusti, R. (2011). Degradation of food dyes by zero-valent metals exposed to ultrasonic irradiation in water medium: optimization and electrospray ionization mass spectrometry monitoring. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(1), 111–119. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000100015>
- Pedroni, L. G., Araujo, J. R., Felisberti, M. I., & Nogueira, A. F. (2012). Nanocomposites based on MWCNT and styrene–butadiene–styrene block copolymers: Effect of the preparation method on dispersion and polymer–filler interactions. *Composites Science and Technology*, 72(13), 1487–1492. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.06.009>

- Pegoretti, A., Dorigato, A., & Penati, A. (2007). Tensile mechanical response of polyethylene – clay nanocomposites. *Express Polymer Letters*, 1(3), 123–131. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.21>
- Peneva, Y., Tashev, E., & Minkova, L. (2006). Flammability, microhardness and transparency of nanocomposites based on functionalized polyethylenes. *European Polymer Journal*, 42(10), 2228–2235. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.06.027>
- Piermaria, J., Bosch, A., Pinotti, A., Yantorno, O., Garcia, M. A., & Abraham, A. G. (2011). Kefiran films plasticized with sugars and polyols: water vapor barrier and mechanical properties in relation to their microstructure analyzed by ATR/FT-IR spectroscopy. *Food Hydrocolloids*, 25(5), 1261–1269. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.11.024>
- Rameshkumar, A., Sivasudha, T., Jeyadevi, R., Arul Ananth, D., & Pradeepha, G. (2012). Effect of environmental factors [air and UV-C irradiation] on some fresh fruit juices. *European Food Research and Technology*, 234(6), 1063–1070. <https://doi.org/10.1007/s00217-012-1711-1>
- Ramos, M., Valdés, A., Mellinas, A., & Garrigós, M. (2015). New Trends in Beverage Packaging Systems: A Review. *Beverages*, 1(4), 248–272. <https://doi.org/10.3390/beverages1040248>
- Reis, K. C., & Canevarolo, S. V. (2012). Evaluation of the structure of polypropylene/montmorillonite nanocomposite by in-line light extinction and color measurements during multiple extrusions. *Polymer Engineering & Science*, 52(8), 1784–1794. <https://doi.org/10.1002/pen.23129>
- Rohlmann, C. O., Horst, M. F., Quinzani, L. M., & Failla, M. D. (2008). Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites. *European Polymer Journal*, 44(9), 2749–2760. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.07.006>
- Ros-Chumillas, M., Belissario, Y., Iguaz, A., & López, A. (2007). Quality and shelf life of orange juice aseptically packaged in PET bottles. *Journal of Food Engineering*, 79(1), 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.01.048>
- Rothon, R. N. (2002). *Particulate fillers for polymers*. Shawbury: RAPRA Technol. Ltd.
- Saleh, M. M. S., Hashem, E. Y., & Salahi, N. O. A. A.-. (2016). Oxidation and Complexation-Based Spectrophotometric Methods for Sensitive Determination of Tartrazine E102 in Some Commercial Food Samples. *Computational Chemistry*, 04(02), 51–64. <https://doi.org/10.4236/cc.2016.42005>
- Sarifuddin, N., & Ismail, H. (2013). Comparative Study on the Effect of Bentonite or Feldspar Filled Low-Density Polyethylene/Thermoplastic Sago Starch/Kenaf Core Fiber Composites. *BioResources*, 8(3). <https://doi.org/10.15376/biores.8.3.4238-4257>

- Schoonheydt, R. A., & Johnston, C. T. (2006). Chapter 3 Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals. In *Developments in Clay Science* (Vol. 1, pp. 87–113). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01003-2](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01003-2)
- Shiku, Y., Hamaguchi, P. Y., & Tanaka, M. (2003). Effect of pH on the preparation of edible films based on fish myofibrillar proteins. *Fisheries Science*, 69(5), 1026–1032. <https://doi.org/10.1046/j.1444-2906.2003.00722.x>
- Skibsted, L. H., Risbo, J., & Andersen, M. L. (Eds.). (2010). *Chemical deterioration and physical instability of food and beverages*. Oxford : Boca Raton: Woodhead Pub. ; CRC Press.
- Technical Bulletin LU-8160. (2012). *A Choice of lamps for the QUV accelerated weathering tester*. Q-Lab Corporation.
- Tian, Q., & Ding, X. (2000). Screening for limonoid glucosides in Citrus tangerina (Tanaka) Tseng by high-performance liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 874(1), 13–19. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)01337-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)01337-0)
- Uckoo, R. M., Jayaprakasha, G. K., Somerville, J. A., Balasubramaniam, V. M., Pinarte, M., & Patil, B. S. (2013). High pressure processing controls microbial growth and minimally alters the levels of health promoting compounds in grapefruit (*Citrus paradisi* Macfad) juice. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 18, 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2012.11.010>
- Wang, S., Hu, Y., Tang, Y., Wang, Z., Chen, Z., & Fan, W. (2003). Preparation of polyethylene-clay nanocomposites directly from Na⁺ montmorillonite by a melt intercalation method. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(9), 2583–2585. <https://doi.org/10.1002/app.11961>
- Wibowo, S., Grauwet, T., Santiago, J. S., Tomic, J., Vervoort, L., Hendrickx, M., & Van Loey, A. (2015). Quality changes of pasteurised orange juice during storage: A kinetic study of specific parameters and their relation to colour instability. *Food Chemistry*, 187, 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.131>
- Williams, J. D., Jacobson, E. L., Kim, H., Kim, M., & Jacobson, M. K. (2012). Folate in Skin Cancer Prevention. In O. Stanger (Ed.), *Water Soluble Vitamins* (Vol. 56, pp. 181–197). Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-2199-9_10
- Wu, J.-H., Li, C.-H., Wu, Y.-T., Leu, M.-T., & Tsai, Y. (2010). Thermal resistance and dynamic damping properties of poly (styrene–butadiene–styrene)/thermoplastic polyurethane composites elastomer material. *Composites Science and Technology*, 70(8), 1258–1264. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.03.014>
- Yan, Q., Hou, H., Guo, P., & Dong, H. (2012). Effects of extrusion and glycerol content on properties of oxidized and acetylated corn starch-based films. *Carbohydrate Polymers*, 87(1), 707–712. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.048>

- Yang, W., & Rånby, B. (1999). Photoinitiation performance of some ketones in the LDPE–acrylic acid surface photografting system. *European Polymer Journal*, *35*(8), 1557–1568. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(98\)00231-6](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(98)00231-6)
- Yoon, P. J., Hunter, D. L., & Paul, D. R. (2003). Polycarbonate nanocomposites: Part 2. Degradation and color formation. *Polymer*, *44*(18), 5341–5354. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00523-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00523-8)
- Yu, J., Wang, L., Zeng, X., Wu, S., & Li, B. (2007). Effect of montmorillonite on properties of styrene–butadiene–styrene copolymer modified bitumen. *Polymer Engineering & Science*, *47*(9), 1289–1295. <https://doi.org/10.1002/pen.20802>
- Zhou, Y., Hu, N., Zeng, Y., & Rusling, J. F. (2002). Heme Protein–Clay Films: Direct Electrochemistry and Electrochemical Catalysis. *Langmuir*, *18*(1), 211–219. <https://doi.org/10.1021/la010834a>

6

Conclusiones y trabajo futuro

Contenido

6.1.	Conclusiones	185
6.2.	Trabajo futuro	187

6.1. CONCLUSIONES

El objetivo planteado para esta tesis doctoral fue el desarrollo de películas compuestas en base a matrices termoplásticas y dos tecnologías de procesamiento para ser aplicadas como membranas de separación de gases y envases secundarios con capacidad de barrera UV.

Las películas basadas en SBS y 5 %p/p de nanopartículas de talco orientadas por *roll-casting*, demostraron permeabilidad selectiva para los pares de gases CO₂/N₂ y CH₄/N₂ haciendo a estas películas una excelente alternativa como membranas para la captura de CO₂ post combustión y la captura de N₂ de corrientes de gas natural, respectivamente.

Respecto a las películas flexibles cargadas con 5 %p/p de bentonita natural y obtenidas por termo-compresión, fue posible a través de un ensayo a escala laboratorio, utilizarlas como empaquetamiento secundario de dos aguas saborizadas para protegerlas contra la exposición a la radiación UV.

Mezclas de SBS-PS: El objetivo de la preparación de películas orientadas en base a estas mezclas fue el de obtener, mediante el agregado de PS, la morfología giroide bicontinua empleando el SBS comercial con morfología de cilindros empaquetados hexagonalmente. Esto hubiera permitido la obtención de membranas nanoporosas, post remoción de uno de los componentes. Si bien no fue posible obtener este tipo de morfología, se logró una amplia comprensión y caracterización de las mezclas obtenidas. Se ajustó las curvas de SAXS de las películas a base de las mezclas sin orientar con un modelo de cilindros empaquetados hexagonalmente obteniéndose parámetros tales como radio y distancia entre los cilindros mostrando un muy buen ajuste de los datos experimentales obtenidos por SAXS. Se determinó con estos ensayos y los ensayos de tracción que el PS agregado se

ubicó en los cilindros de PS, observándose un aumento en el radio de los cilindros y un aumento en el módulo paralelo al eje de los cilindros.

El agregado de PS no modificó la temperatura de transición vítrea del bloque de PS ni la temperatura de degradación del material. En las mezclas SBS-PS orientadas se observó un importante aumento en el módulo en la dirección de los cilindros de PS (E_0), un leve aumento en el módulo en la dirección perpendicular a los cilindros de PS (E_{90}), manteniéndose una orientación macroscópica con el agregado de PS. El aumento de la distancia entre cilindros mostró una tendencia lineal para ambas muestras, orientadas y sin orientar, con un quiebre aproximadamente al mismo porcentaje de agregado de PS (10 %). En todos los casos la estabilidad térmica no se vio afectada observándose una leve variación en la temperatura de transición vítrea del bloque de PS.

Películas compuestas orientadas: Para el caso de la obtención de las películas compuestas orientadas, fue posible cumplir con el objetivo propuesto. Luego de estudiar diferentes tipos de cargas minerales, el mejor resultado lo presentó la muestra orientada con el agregado de 5 %p/p de talco. En esta muestra se observó una orientación preferencial de las partículas de talco con la dirección de flujo y una buena adhesión de las partículas a la matriz. Por SAXS se observó un leve deterioro del orden de largo alcance en concordancia con los ensayos de tracción. El agregado de nanopartículas de talco y el procesamiento por *roll-casting* permitió modificar la permeabilidad de las películas al vapor de agua, N_2 , O_2 , CO_2 y CH_4 . De estos resultados se obtuvieron valores prometedores de selectividades para los pares de gases CO_2/N_2 y CH_4/N_2 .

Películas con capacidad de barrera UV: Para este caso también fue posible cumplir con el objetivo planteado, desarrollar películas compuestas con capacidad de barrera UV e inclusive probar su aplicación como envases secundarios de bebidas susceptibles a la radiación UV. Además de trabajar con el copolímero SBS empleado en la tesis, se utilizaron otras dos matrices que se cargaron con 5 %p/p de bentonita natural. Las películas compuestas resultaron flexibles, homogéneas y translúcidas, con una leve tonalidad amarillenta. El uso de las películas desarrolladas como empaques secundarios de dos aguas saborizadas susceptibles a la radiación UV, redujeron la degradación minimizando este problema y con mayor protección que el envase comercial utilizado.

6.2. TRABAJO FUTURO

A partir de los resultados obtenidos y de las conclusiones antes planteadas, se proponen distintas líneas de investigación como trabajo futuro.

Mezclas de SBS-PS: Para las mezclas de SBS-PS se propone continuar el estudio trabajando con las mismas concentraciones utilizadas pero en este caso variando la temperatura de procesamiento para poder encontrar la morfología de giroides. Una vez hallada la morfología bicontinua se propone el estudio de la remoción de uno de los componentes para la obtención de membranas nanoporosas. Con estas membranas se realizará una caracterización morfológica para determinar los tamaños de poros y en base a los resultados se planteará la mejor aplicación como membrana de separación.

Películas compuestas orientadas: Se plantea ensayar las películas desarrolladas para las aplicaciones propuestas y corroborar la selectividad teórica calculada. Los ensayos podrían

ser realizados en el mismo laboratorio donde se realizaron los primeros ensayos (Laboratorio de Separación de Membranas – Universidad Federal de Rio de Janeiro), o también se plantea la posibilidad de la construcción de una celda de permeación conectada con los gases a ensayar y acoplada a un espectrómetro de masa para determinar las cantidades reales que permean a través de la membrana.

Películas con capacidad de barrera UV: En cuanto a este último desarrollo se planteó la continuidad del mismo como tema de beca pos-doctoral. Se realizarán nuevos ensayos variando la formulación de las películas trabajando con cargas de distintas propiedades y mezclas de matrices termoplásticas. Se realizarán inicialmente ensayos a escala laboratorio y luego se escalaran a planta piloto. La aplicación final se probará en conjunto con una empresa que produce películas para embalajes.