

# Separación de Fases y Cristalinidad en Mezclas Epoxy/poli-3-hidroxitirato

Sebastián Tognana, Walter Salgueiro  
IFIMAT, Facultad de Cs. Exactas, UNCPBA; CICPBA

Leonel Silva  
CONICET

**Resumen:** En este trabajo se estudiaron mezclas epoxy/poli-3-hidroxitirato (PHB) en dos proporciones distintas 90/10 y 85/15. Para ello se prepararon muestras sometiendo a temperaturas de 80 °C y 120 °C, a efectos de producir el curado del epoxy. Se analizó la separación de fases y la cristalización del PHB mediante microscopía óptica y calorimetría diferencial de barrido. Asimismo la estructura lamelar del PHB se caracterizó mediante dispersión de rayos X de bajo ángulo. Se encontraron diferencias significativas entre las dos proporciones estudiadas; mientras que la muestra 90/10 presenta miscibilidad, la muestra 85/15 indica una separación de fases. Asimismo se encontró que, sobre todo para la muestra 90/10, el epoxy afecta considerablemente la estructura lamelar del PHB. Los resultados se analizaron en términos de la competencia entre los procesos de cristalización y separación de fases.

**Palabras clave:** Mezclas poliméricas, epoxy, PHB, cristalización.

## Phase Separation and Crystallinity in Epoxy/poly-3-hydroxybutyrate Blends

**Abstract:** In this work, epoxy/poly-3-hydroxybutyrate (PHB) blends in two different proportions, 90/10 and 85/15, were studied. For this purpose, the samples were submitted to 80°C and 120°C for the curing process of epoxy. The phase separation and the crystallization were analyzed using optical microscopy and differential scanning calorimetry. Likewise, the lamellar structure of PHB was characterized using small angle X-ray scattering. Significant differences between the two proportions studied were found; while the 90/10 sample presents miscibility, the 85/15 sample indicates a phase separation. Besides, the lamellar structure of PHB is affected due to the epoxy, mainly in the 90/10 sample. The results were analyzed on the basis of the competition between crystallization and phase separation processes.

**Keywords:** Blend, epoxy, PHB, crystallization.

## Introducción

Los polímeros termoestables y en particular los epoxy son frecuentemente mezclados con diferentes tipos de elastómeros o termoplásticos con el fin de mejorar algunas de sus propiedades mecánicas, en particular su fragilidad. En la mayoría de los casos las mezclas se preparan a partir de una solución homogénea la cual se puede separar en diferentes fases durante la polimerización del termoestable<sup>[1]</sup>.

La mezcla de un polímero termoestable con un termoplástico ha sido estudiada usando diferentes polímeros en particular<sup>[2-4]</sup>. Los procesos involucrados y la morfología final de la mezcla dependen de la miscibilidad inicial de las mismas. En general la miscibilidad entre dos polímeros depende de la temperatura, pero cuando se utiliza un polímero termoestable y el mismo es polimerizado a través de un proceso de curado el incremento en su peso molecular puede ocasionar una separación de fases inducida por la polimerización. Una extensa bibliografía puede ser encontrada sobre la separación de fases inducida por la polimerización<sup>[5,6]</sup>.

En los últimos años un importante número de trabajos han sido desarrollados en mezclas epoxy con

un polímero biodegradable u obtenido de la biomasa, por ejemplo ácido Poli (L-láctico) (PLLA)<sup>[3]</sup>. Una característica típica de estos polímeros es que en general son semicristalinos, por lo que los procesos que se desarrollan durante el curado son más complejos ya que la separación de fases y la cristalización pueden ocurrir a la vez<sup>[7]</sup>. En particular, el poli-3-hidroxitirato (PHB) es un polímero biodegradable obtenido de fuentes naturales y tiene características que posibilitan su uso para reemplazar a polímeros obtenidos del petróleo. Sin embargo, el PHB presenta una fuerte tendencia a cristalizar lo cual lo hace frágil y por ello resulta necesario mezclarlo con otros polímeros<sup>[8]</sup>. En ese sentido, en la literatura no existe abundante información acerca del sistema epoxy mezclado con PHB, siendo el objetivo de este trabajo obtener información acerca de la separación de fase y cristalinidad en mezclas epoxy con el polímero PHB en dos proporciones epoxy/PHB 90/10 y 85/15 y para dos temperaturas de curado distintas: 80 °C y 120 °C. Las mezclas fueron estudiadas mediante microscopía óptica, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS).

## Experimental

Se utilizó un monómero epoxy DGEBA (diglicedil eter de bisfenol A) Araldite MY 790, un anhídrido MTHPA (anhídrido metil tetra hidroftálico) Aradur HY2918 y un acelerante amina terciaria (BDMA) DY062, todos los productos de Hunstman. El PHB utilizado fue BIOCYCLE provisto por PHB INDUSTRIAL SA (Brasil). La resina DGEBA y el endurecedor anhídrido se mezclaron junto con el PHB a 180 °C, posteriormente la mezcla se enfrió hasta la temperatura de curado y se agregó el acelerante. Las proporciones de DGEBA, MTHPA y BDMA fueron 100/90/07 en peso. Se prepararon muestras con dos proporciones en peso de epoxy y PHB, 90/10 y 85/15. La mezcla se mantuvo a la temperatura de curado durante 14 horas y posteriormente se extrajeron probetas para las mediciones mediante microscopía, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS).

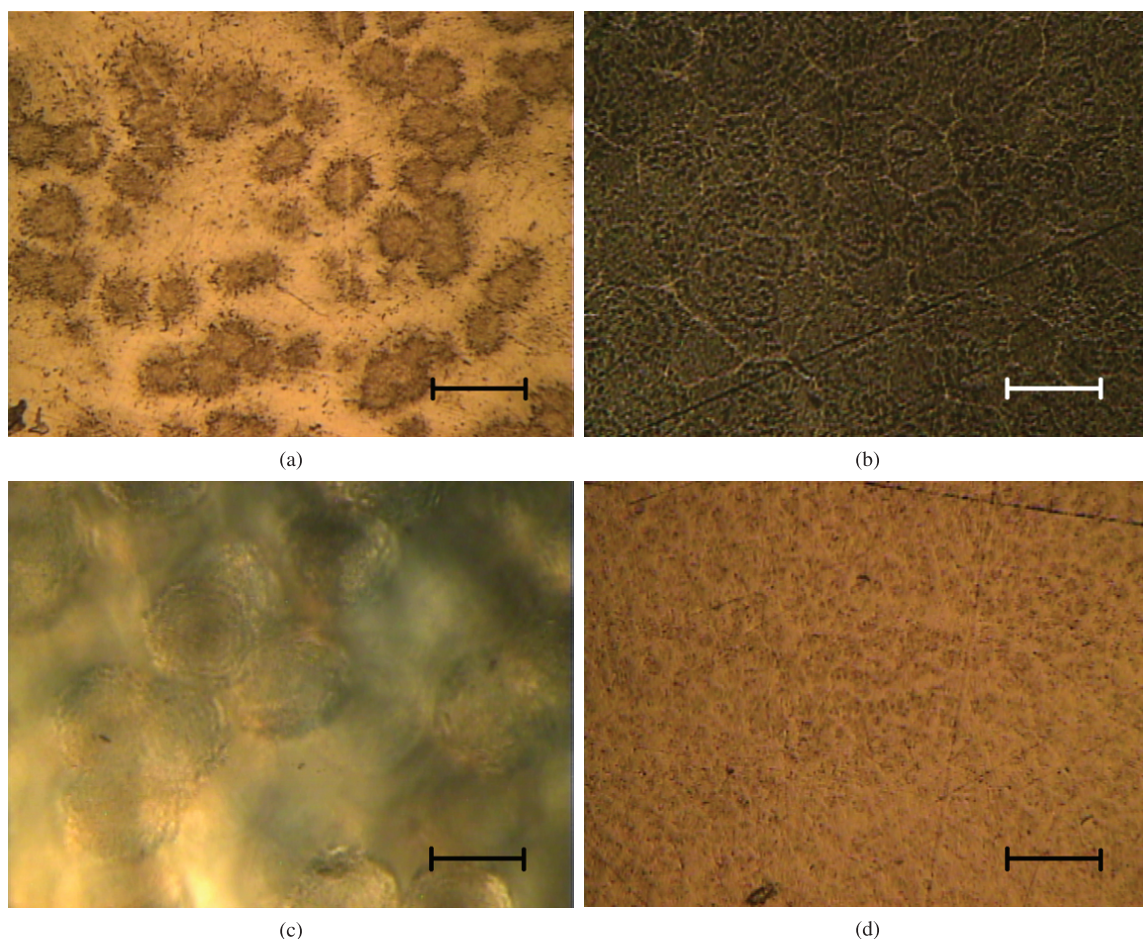
Las micrografías se obtuvieron mediante un microscopio metalográfico invertido con luz directa Reichert MEF-2 y las determinaciones calorimétricas se realizaron en un DSC TA Instruments Q20 con flujo de argón de 50 mL/min.

Las mediciones SAXS se realizaron en el Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) CNPEM/MCT, línea SAXS 1, Campinas, Brasil. Se utilizó radiación monocromática con una longitud de onda de 1.55 Å. A partir del ángulo de dispersión  $2\theta$  se calculó el vector de dispersión  $q$  ( $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ ) para un rango de estudio  $0.16 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 3 \text{ nm}^{-1}$ . Se realizaron mediciones SAXS a distinta temperatura usando un calorímetro DSC/THM 600, Linkam Ltd. adaptado a la línea SAXS (más detalles experimentales se pueden consultar en<sup>[9]</sup>).

## Resultados

### Microscopía óptica

Mediante inspección visual se observa que las muestras Epoxy/PHB resultan semitransparentes. En la Figura 1 se presentan micrografías correspondientes a las muestras curadas a 80 °C y a 120 °C, con diferente proporciones Epoxy/PHB. En la muestra Epoxy/PHB 90/10 curada a 80 °C (Figura 1a) se observa que se pueden diferenciar dos fases, una tipo matriz que envuelve una fase tipo partícula. En la muestra Epoxy/PHB 85/15 curada a 80 °C (Figura 1b) también se pueden observar diferentes regiones, una región clara y de poca extensión



**Figura 1.** Micrografías de muestras: a) Epoxy/PHB 90/10 curada a 80 °C; b) Epoxy/PHB 85/15 curada a 80 °C; c) Epoxy/PHB 90/10 curada a 120 °C; d) Epoxy/PHB 85/15 curada a 120 °C. El segmento en las figuras tiene una longitud de 100 µm.

que envuelve otras dos regiones que están entrelazadas en forma de red bicontinua.

En la micrografía presentada en la Figura 1c, se observa que la muestra Epoxy/PHB 90/10 curada a 120 °C presenta una estructura diferente a las descritas anteriormente, ya que se pueden identificar estructuras tipo esferulitas inmersas en una matriz homogénea. En la muestra Epoxy/PHB 85/15 (Figura 1d) se observan dos tipos de regiones, teniendo una de ellas una forma más cercana a partículas inmersas en otra región tipo matriz.

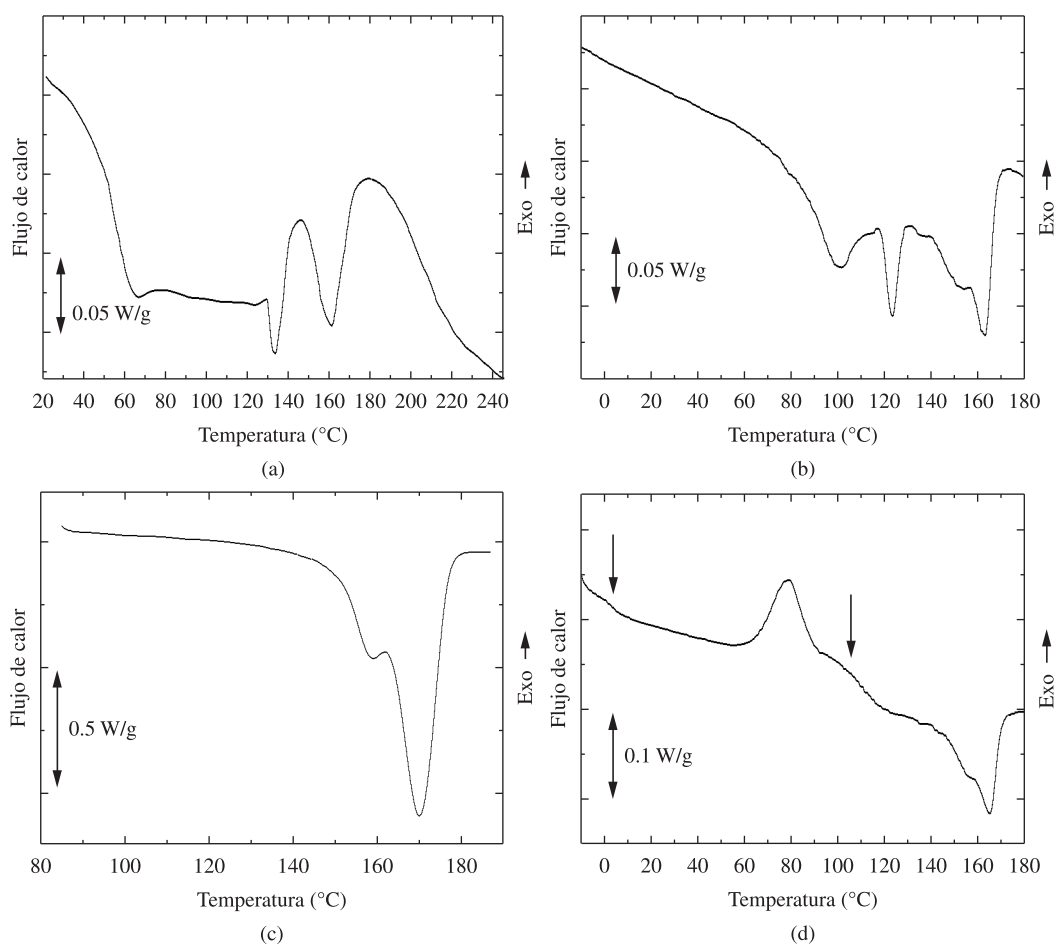
#### Mediciones mediante calorimetría diferencial de barrido

Las muestras preparadas fueron analizadas usando calorimetría diferencial de barrido con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. En la Figura 2a-c se presentan los termogramas obtenidos para las muestras Epoxy/PHB 90/10, 85/15, ambas curadas a 80 °C, y la muestra de PHB puro, que fuera cristalizado isotérmicamente a 80 °C, este último a efectos comparativos.

Para el caso de la muestra Epoxy/PHB 85/15 además se realizó un segundo barrido, luego de un enfriamiento rápido a una velocidad de -80°C/min hasta una temperatura de -15 °C, desde la cual se comenzó el segundo barrido a una velocidad de 10 °C/min. En

la Figura 2d se presenta el termograma obtenido en este último caso. El segundo barrido realizado tras un enfriamiento rápido permite evitar la cristalización, y por ello poder determinar con mayor claridad la temperatura de transición vítrea del PHB.

En los termogramas obtenidos en el primer barrido calorimétrico a las mezclas se pueden observar cambios escalonados en el flujo de calor en función de la temperatura los cuales indican transiciones vítreas. Analizando los cambios mencionados se obtuvieron las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) en el inicio de la transición. Las temperaturas determinadas fueron 48 °C y 83 °C, para las muestras Epoxy/PHB 90/10 y 85/15, respectivamente. En dichas muestras también se observan picos endotérmicos ubicados en 134 °C y 161 °C, que se pueden atribuir a la fusión del PHB. En la muestra 90/10 estos picos se observan claramente superpuestos a un pico exotérmico muy ancho que se ubica aproximadamente entre 120 °C y 220 °C. Este pico exotérmico podría ser asociado a un calor residual de curado del epoxy. En la muestra Epoxy/PHB 85/15 los picos endotérmicos se encuentran en 124 °C y 163 °C, este último con un pico anexado hacia temperaturas menores.



**Figura 2.** Termogramas obtenidos para muestras tratadas a 80 °C: a) Epoxy/PHB 90/10; b) Epoxy/PHB 85/15; c) PHB puro cristalizado a 80 °C; d) Epoxy/PHB 85/15 segundo barrido (las flechas indican las  $T_g$ ).

El termograma obtenido para el PHB puro presenta un pico endotérmico principal ubicado en 170 °C solapado con un pico de menor altura ubicado en 159 °C. El PHB tiene un proceso de cristalización complejo, y los dos picos observados en la fusión del PHB pueden ser atribuidos a fusión, recristalización y refusión<sup>[10]</sup>. Se puede concluir que existe una disminución del punto de fusión para las mezclas con respecto al PHB puro.

Cuando se desarrolla el segundo barrido en la muestra Epoxy/PHB 85/15 se observa que es posible determinar dos  $T_g$ : una ubicada en 3 °C, la cual corresponde al PHB y la otra en 103 °C, correspondiente al Epoxy. El desplazamiento de la  $T_g$  del epoxy respecto al primer barrido se puede asociar a una completitud del proceso de curado, lo cual genera que la  $T_g$  aumente. En este termograma también se pueden observar dos picos: un pico endotérmico asociado a la fusión del PHB ubicado en 165 °C y un pico exotérmico ubicado en 79 °C que corresponde a la cristalización del PHB.

Las dos  $T_g$  observadas en el segundo barrido de la muestra Epoxy/PHB 85/15 indicarían que existe una separación de fases. La  $T_g$  relativamente alta observada en el primer barrido de la muestra 85/15 respecto de la

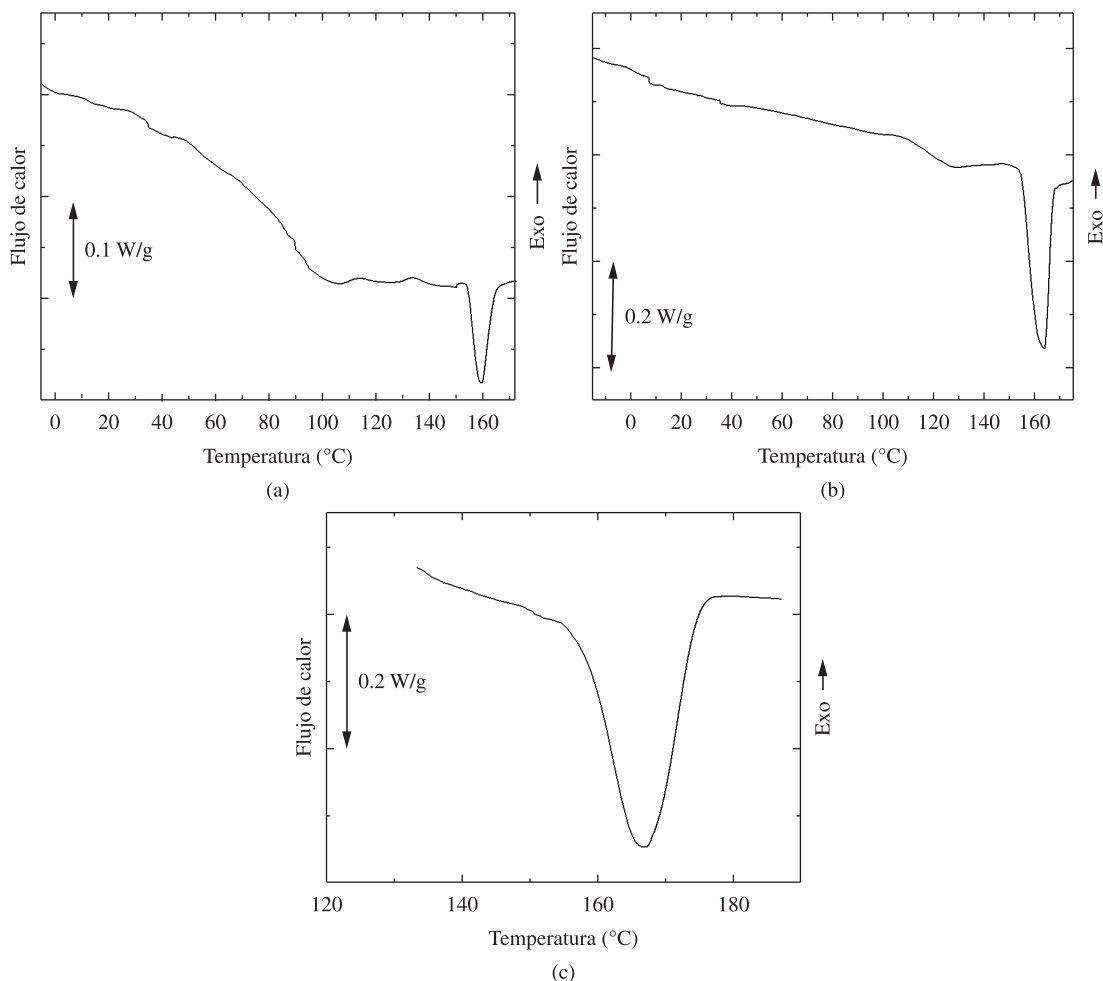
muestra 90/10 indicaría que en esta última muestra no habría una separación de fases.

### Muestras curadas a 120 °C

Las muestras Epoxy/PHB en proporciones 90/10 y 85/15 curadas a 120 °C, fueron analizadas mediante DSC. En la Figura 3 se presentan los termogramas correspondientes a dichas muestras junto con el de PHB puro cristalizado isotérmicamente a 120 °C.

Para la muestra Epoxy/PHB 90/10 se observa en el termograma correspondiente que se puede determinar una  $T_g$  en 84 °C y un pico endotérmico ubicado en 159 °C. De la misma manera en la muestra Epoxy/PHB 85/15 se observa una  $T_g$  en 110 °C y un pico endotérmico en 163 °C. La  $T_g$  obtenida para la muestra 90/10 es relativamente baja, comparada con el valor esperado para la  $T_g$  en un epoxy curado a 120 °C, la cual se aproxima a esa temperatura. Este bajo valor de la  $T_g$  de la mezcla podría indicar una mezcla miscible. Por otro lado, el pico endotérmico indica el proceso de fusión del PHB.

En el termograma obtenido para la muestra 85/15 se observa una sola  $T_g$ , considerablemente más alta que en



**Figura 3.** Termogramas obtenidos para muestras tratadas a 120 °C: a) Epoxy/PHB 90/10; b) Epoxy/PHB 85/15; c) PHB puro cristalizado a 120 °C.



el caso recién mencionado: 119 °C, lo cual podría indicar que efectivamente existe una separación de fases, pero no resulta posible determinar la  $T_g$  del PHB. El termograma del PHB puro revela un pico endotérmico correspondiente a la fusión en 167 °C, destacándose que en este caso no se observan dos picos superpuestos a diferencia de la muestra cristalizada a 80 °C.

**Fracción cristalina**

De los termogramas obtenidos se calculó la fracción cristalina de la mezcla  $X_c$  usando la relación:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \tag{1}$$

donde  $\Delta H_f$  es el calor de fusión de la mezcla obtenido del área bajo la curva del pico de fusión y  $\Delta H_f^0$  es el calor de fusión para el PHB totalmente cristalino, que tiene un valor de 146 J/g de acuerdo a lo reportado en la literatura<sup>[11]</sup>.

La fracción cristalina del PHB  $X_c^{PHB}$  fue calculada usando:

$$X_c^{PHB} = \frac{X_c}{\phi} \tag{2}$$

donde  $\phi$  es la fracción en masa del PHB en la muestra.

Los valores de  $X_c^{PHB}$  en el caso del curado a 80 °C, son 56% y 48% para las muestras Epoxy/PHB 90/10 y 85/15, respectivamente. Para el curado a 120 °C, los valores obtenidos son 25% y 71%, para las muestras Epoxy/PHB 90/10 y 85/15, respectivamente. La cristalinidad para el PHB puro es del 60% cuando se realiza la cristalización isotérmica a 80 °C y 19% cuando se realiza a 120 °C.

De los resultados presentados se concluye que para una temperatura de curado de 80 °C,  $X_c^{PHB}$  en la muestra conteniendo 10% de PHB es mayor que en la muestra con 15% de PHB, y es cercana a la del PHB puro. Sin embargo, para una temperatura de curado de 120 °C, en la muestra que contiene 15% de PHB  $X_c^{PHB}$

es considerablemente mayor, no solo para la mezcla con 10% de PHB sino también para el PHB puro.

**Mediciones SAXS**

En la Figura 4a se presenta, como es usual cuando se analizan espectros SAXS, la información obtenida en el estudio de mezclas curadas a una temperatura de 80 °C con distinta relación Epoxy/PHB en términos de  $I q^2$  vs.  $q$ , donde  $I$  es la intensidad de dispersión. En la misma figura se presenta de manera análoga la información correspondiente al PHB puro.

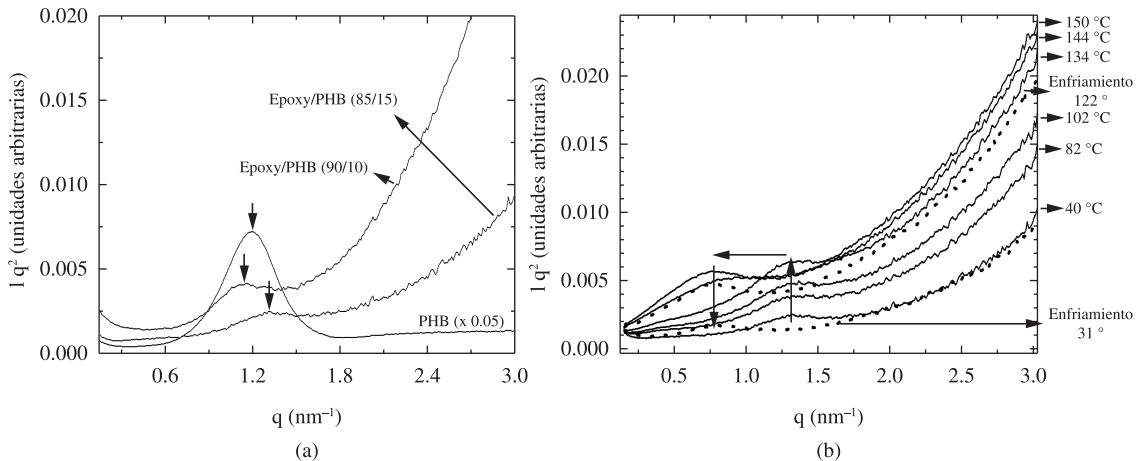
Los resultados SAXS presentados en la Figura 4a revelan que para la muestra Epoxy/PHB 90/10 se observa un pico, ubicado en un valor de  $q$  de 1.15 nm<sup>-1</sup>, mientras que para la muestra Epoxy/PHB 85/15 se observa un pico en un valor de  $q$  de 1.36 nm<sup>-1</sup>. Estos picos pueden ser asociados a la estructura lamelar de la fase cristalina.

En una estructura lamelar ideal se puede asociar un período promedio  $L$ , el cual se asume como la suma de las longitudes de dos componentes: amorfa y cristalina,  $L_a$  y  $L_c$ , respectivamente<sup>[12,13]</sup>. La longitud  $L$  se puede obtener a partir del valor del máximo del pico ( $q_{Max}$ ) observado en los resultados SAXS, usando:

$$L = \frac{2\pi}{q_{Max}} \tag{3}$$

De esta relación se obtiene un valor de  $L$  de 5.46 nm para la muestra 90/10, y un valor de 4.62 nm para la muestra 85/15. La muestra de PHB presenta un pico en 1.20 nm<sup>-1</sup>, el cual corresponde a un valor de  $L$  de 5.26 nm.

Es importante señalar que el valor de  $L$  asociado a la muestra 85/15 es menor que el correspondiente a la muestra 90/10, implicando que en la muestra 85/15 el proceso de cristalización tiene mayores dificultades para desarrollarse, a pesar precisamente de la mayor proporción del componente cristalizabile. Asimismo, este resultado es coherente con el mayor valor del primer pico endotérmico asociado a la fusión observado en la muestra 90/10.



**Figura 4.** Resultados SAXS, en términos de  $I q^2$  vs.  $q$  obtenidos en el estudio de: a) muestras Epoxy/PHB 90/10 y 85/15 curadas a 80 °C y PHB puro. b) muestra Epoxy/PHB 85/15 curada a 80 °C obtenidos a diferentes temperaturas. Las flechas indican la posición del pico asociado a la estructura lamelar (ver texto).

Se realizaron mediciones SAXS a distintas temperaturas en la muestra Epoxy/PHB 85/15, empleando un calentamiento a una velocidad de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 150 °C. En la Figura 4b se presentan resultados seleccionados SAXS en términos de  $I q^2$  vs.  $q$ . Posteriormente, la muestra fue enfriada y se realizó una medición a 31 °C, presentándose el resultado obtenido en este caso en la misma Figura 4b.

En la Figura 4b se observa que para las mediciones realizadas a temperaturas menores a 134 °C el pico característico mantiene su posición en  $q$ , con un valor asociado de  $L$  de 4.62 nm. Para temperaturas superiores, el pico se desplaza hacia un valor de  $q$  de 0.76 nm<sup>-1</sup> y se mantiene en esa posición en el resto del calentamiento y también durante la medición realizada posterior al enfriamiento. La nueva posición del pico se corresponde con un valor de  $L$  de 8.27 nm.

Si se observa la curva calorimétrica correspondiente a la muestra Epoxy/PHB 85/15 en la Figura 2b se puede determinar que el primer pico de fusión se ubica entre una temperatura de ≈120 °C y ≈130 °C, por lo que el aumento observado de  $L$  para similares temperaturas, podría indicar que dicho pico está asociado a la fusión de estructuras lamelares con valores de  $L$  de 8.27 nm y el pico ubicado en 163° C esta asociado con la fusión de estructuras lamelares con valores de  $L$  de 4.62 nm.

#### Mezclas curadas a 120 °C.

En la Figura 5a se presenta la información obtenida mediante SAXS, en términos de  $I q^2$  vs.  $q$ , para las mezclas curadas a una temperatura de 120 °C con distinta relación Epoxy/PHB: 90/10 y 85/15. En la misma figura se presentan los resultados correspondientes a una muestra de epoxy puro curado a 120 °C. Se puede observar que la muestra conteniendo 10% de PHB, presenta un pico ancho centrado en un valor de  $q$  de aproximadamente 0.32 nm<sup>-1</sup>. Por otro lado, la muestra conteniendo 15% de PHB presenta un pico importante para un valor de  $q$  de 0.76 nm<sup>-1</sup>.

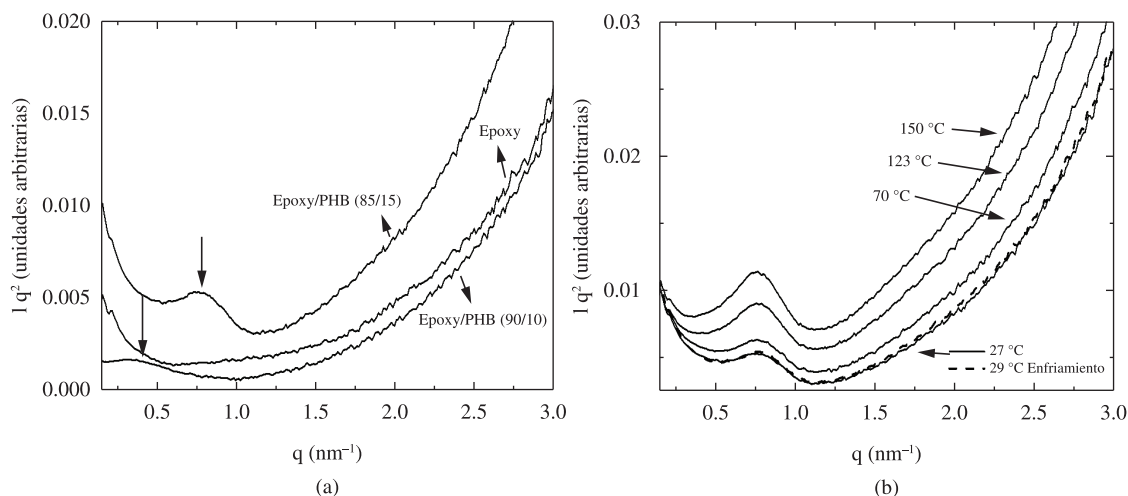
De los resultados SAXS mostrados se obtienen valores de  $L$  de 19.8 nm y 8.27 nm, para las muestras con 10% y 15% de PHB, respectivamente.

La muestra conteniendo 15% de PHB fue estudiada mediante SAXS a diferentes temperaturas sometida a un calentamiento lineal a una velocidad de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 150 °C. En la Figura 5b se presentan resultados SAXS, en términos de  $I q^2$  vs.  $q$ , obtenidos a diferentes temperaturas durante el calentamiento. Se puede observar que cuando se aumenta la temperatura se produce un aumento de la contribución del fondo, pero se mantiene la estructura del pico antes mencionado, conservando exactamente la misma ubicación. Posteriormente se enfrió la muestra a 29 °C y se adquirió un espectro SAXS en esa condición. Del análisis de dicho espectro se concluye que coincide con el obtenido antes del calentamiento. Es importante señalar que para valores de  $q$  menores que 0.2 nm<sup>-1</sup> las mediciones realizadas a temperaturas inferiores a 123 °C son similares entre si y el aumento del fondo se produce principalmente a partir de dicho valor. La permanencia del pico en un determinado valor indica que la estructura lamelar de la fase cristalina no cambia durante el calentamiento.

#### Discusión

El PHB presenta una fuerte tendencia a cristalizar, mostrando además características distintas dependiendo de la temperatura de cristalización<sup>[11]</sup>. En particular, en la literatura<sup>[11,14]</sup> y en estudios que los autores del presente trabajo están actualmente desarrollando, se observa que la velocidad de cristalización del PHB es máxima para una temperatura de cristalización de aproximadamente 80 °C.

La mezcla de un polímero termoestable con un termoplástico ha sido estudiada usando diferentes polímeros en particular. Los procesos involucrados y la morfología final de la mezcla dependen de la miscibilidad de las mismas. Cuando se mezclan dos polímeros y uno de ellos es semicristalino, entonces pueden ocurrir



**Figura 5.** Resultados SAXS, en términos de  $I q^2$  vs.  $q$  obtenidos en el estudio de: a) muestras Epoxy/PHB 90/10 y 85/15 curadas a 120 °C y epoxy. b) muestra Epoxy/PHB 85/15 curadas a 120 °C obtenidas a diferentes temperaturas. Las flechas indican la posición del pico asociado a la estructura lamelar.

dos procesos: la separación de fases inducida por la polimerización y la cristalización de este último, si la temperatura de curado es inferior a la temperatura de fundido<sup>[15]</sup>.

Guo y colaboradores encontraron que en mezclas epoxy/PCL, las moléculas epoxy se pueden introducir entre las lamelas del polímero cristalino, incrementando las dimensiones características de esta región<sup>[4]</sup>. En el presente trabajo, considerando un marco similar, es posible pensar que las moléculas de epoxy pueden estar presentes, ya sea en la estructura lamelar cristalina del PHB, o fuera de la estructura cristalina del PHB.

Para explicar los resultados encontrados se puede suponer que cuando el curado se desarrolla a una temperatura de 80 °C, el proceso de cristalización del PHB prevalece sobre el proceso de separación de fases inducida por la polimerización, con lo cual se forma una fase cristalina y una fase epoxy-PHB, permaneciendo esta última fase hasta el final del curado. La microestructura final del material es una fase cristalina y una fase epoxy-PHB amorfo. La fase epoxy-PHB amorfo tiene una  $T_g$  que es considerablemente menor que la  $T_g$  que se esperaría en el epoxy puro.

En el caso de la muestra Epoxy/PHB 85/15 para explicar los resultados encontrados se podría asumir que la separación de fases y la cristalización compiten de igual manera. Las distintas regiones observadas en la micrografía correspondiente a esta muestra, presentada en la Figura 1b, podrían ser explicadas entonces identificando la región más brillante como la fase cristalina y, encerrada por la misma, una región con dos fases separadas, una rica en epoxy y otra rica en PHB. La fase rica en epoxy tiene una  $T_g$  de 83 °C, similar a la que se esperaría en una muestra de epoxy puro y la fase rica en PHB tiene una  $T_g$  de 3 °C. Esta segunda  $T_g$  solo es observada si se realiza un enfriamiento rápido para evitar la cristalización en esta segunda fase. Los resultados SAXS indican que la longitud  $L$  en este caso es menor que la correspondiente a la muestra 90/10, con lo cual se concluye que en dicha muestra el epoxy tiene mayor capacidad de introducirse en la estructura lamelar. La morfología bicontinua observada para las dos fases generadas por la separación parece indicar un proceso del tipo espinodal<sup>[6]</sup>.

Cuando el curado se desarrolla a una temperatura de 120 °C la situación es totalmente diferente, ya que la velocidad de cristalización disminuye con respecto a los casos mencionados anteriormente. La situación que sería esperable para esta temperatura entonces, es que el proceso de separación de fases inducida pueda competir con el proceso de cristalización. Sin embargo, en la muestra con 10% de PHB sigue predominando la cristalización, ya que se observa solo una  $T_g$  en 83 °C, la cual podría ser asociada a la mezcla epoxy-PHB amorfo. Por otro lado la micrografía correspondiente a esta muestra evidencia estructuras esferulíticas inmersas en una matriz homogénea. Los resultados SAXS indican que la estructura lamelar resulta fuertemente modificada en esta muestra ya que el parámetro  $L$  obtenido es considerablemente superior al observado para el PHB puro. En este caso la cristalización se desarrolla con

el polímero reticulando interlamelarmente, lo cual necesariamente provoca un aumento de la longitud  $L$ .

En la muestra con 15% de PHB curada a 120 °C a diferencia del caso anterior se podría argumentar que existe una separación de fases inducida por la polimerización compitiendo con la cristalización. Por esa razón la  $T_g$  encontrada mediante DSC es considerablemente mayor que en el caso de la mezcla con 10% de PHB. Asimismo mediante SAXS se observó que la longitud  $L$  es considerablemente menor que la correspondiente a la muestra Epoxy/PHB 90/10, indicando que en este caso el epoxy tiene una mayor probabilidad de segregarse que a ser incluido dentro de la estructura cristalina del PHB.

Una diferencia observada entre las muestras Epoxy/PHB 90/10 curadas a 80 °C y 120 °C es que en este segundo caso es posible observar estructuras esferulíticas lo cual indica que a pesar de tener una fracción cristalina menor la cristalización ha avanzado formando estructuras grandes.

Por otro lado, como ya se mencionó, el valor de  $L$  en una estructura lamelar ideal se puede suponer como la suma de  $L_c$  y  $L_a$ . A partir de estos parámetros se puede obtener una fracción cristalina lineal calculando del cociente  $L_c/L$ <sup>[13]</sup>. Debido a que el valor de  $L$  encontrado en la muestra con 10% de PHB curada a 120 °C es considerablemente mayor que en la muestra curada a 80 °C, pero la fracción cristalina es menor, se podría concluir que el aumento del valor de  $L$  no se correlaciona con un aumento de la cristalinidad sino que la misma disminuye. Así se podría asumir que existe un aumento de la componente amorfa de la estructura lamelar.

El termograma de la muestra 85/15 curada a 80 °C requiere de un análisis particular, ya que se observan dos picos de fusión claramente identificados. De acuerdo a lo mostrado en los resultados SAXS, el primer pico estaría asociado a un período  $L$  mayor. Tomando en consideración lo analizado anteriormente, la muestra mencionada presenta una región cristalina y dos fases que se han separado durante el curado, por lo tanto podrían existir regiones cristalinas formadas durante la cristalización o luego de la separación de fases, y estas dos regiones podrían tener estructuras lamelares distintas, implicando temperaturas de fusión diferentes. El primer pico podría asociarse a la cristalización producida antes de la separación de fases, la cual sucede con cadenas epoxy introduciéndose dentro de las estructuras lamelares. En el segundo barrido DSC estas estructuras se han fundido y la cristalización que se produce durante el calentamiento tiene una temperatura de fusión más alta.

En función de la alta velocidad de cristalización del PHB el sistema epoxy/PHB puede presentar una gran variedad de microestructuras dependiendo de si prevalece la separación de fases o la cristalización. En este sentido la mezcla epoxy/PHB presenta algunos puntos en común con el sistema epoxy mezclado con PLLA, el cual es un polímero biodegradable sumamente estudiado. Sin embargo, una diferencia entre el PHB y el PLLA, la cual puede tener implicancias respecto al tipo de uso de ambos polímeros es que la  $T_g$  del PLLA es de aproximadamente 61.7 °C<sup>[7]</sup>, considerablemente superior a la del PHB de 3 °C.

## Conclusiones

Se estudiaron mezclas epoxy/PHB conteniendo dos proporciones de carga y curadas a dos temperaturas diferentes. Se encontró que existen diferencias entre las dos proporciones de PHB utilizadas a pesar de que la diferencia en composición entre ellas es de solo un 5% en masa. Las mencionadas diferencias se atribuyeron a una mayor importancia del proceso de cristalización por sobre la separación de fases para la mezcla con 10% de PHB, mientras que para la muestra con 15% pueden ocurrir ambos procesos. En ese sentido se conjeturó que la muestra con 10% de PHB presenta una fase cristalina y una fase epoxy-PHB, esta última con una  $T_g$  intermedia entre las correspondientes a ambos componentes. Esta situación ocurre para ambas temperaturas de curado, pero a 120 °C la estructura lamelar se ve fuertemente afectada, como se concluyó a partir de los estudios SAXS. La muestra con 15% de PHB exhibe cristalización y separación de fases, resultado que podría analizarse como la existencia de tres regiones en la muestra: región cristalizada durante la separación de fases, región rica en epoxy y región rica en PHB parcialmente cristalizada. Se concluye que las regiones cristalinas tienen diferente temperatura de fusión y diferente período lamelar  $L$ .

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron, Brazil CNPEM/MCT (Proyecto Científico 7765, Propuesta D11A-SAXS1-11725), Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y SECAT (UNCentro), Argentina. Los autores agradecen especialmente a Leide Cavalcanti y Jean Marie Polli por su asistencia técnica y destacable colaboración durante las mediciones en el LNLS.

## Referencias

1. Pascault, J-P.; Sautereau, H.; Verdu, J. & Williams, R. J. J. – “Thermosetting polymers”, Marcel Dekker Inc., New York (2002). <http://dx.doi.org/10.1201/9780203908402>
2. Rico, M.; López, J.; Ramírez, C.; Díez, J. & Montero, B. – Polymer, **50**, p.569 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.11.048>
3. Calafel, M. I.; Calahorra, E.; Remiro, P. M. & Cortazar, M. – Colloid. Polym. Sci., **288**, p.1281 (2010). <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-010-2257-z>
4. Guo, Q.; Hartas, C.; Groeninckx, G.; Reinares, H. & Koch, M. H. J. – Polymer, **42**, p.6031 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00093-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00093-3)
5. Williams, R. J. J.; Rozenberg, B. A. & Pascault, J-P. – Adv. Polym. Sci., **128**, p.95 (1997). [http://dx.doi.org/10.1007/3-540-61218-1\\_7](http://dx.doi.org/10.1007/3-540-61218-1_7)
6. Inoue, T. – Prog. Polym. Sci., **20**, p.119 (1995). [http://dx.doi.org/10.1016/0079-6700\(94\)00032-W](http://dx.doi.org/10.1016/0079-6700(94)00032-W)
7. Calafel, M. I.; Remiro, P. M.; Cortazar, M. & Calahorra, E. – Colloid. Polym. Sci., **288**, p.283 (2010). <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-009-2156-3>
8. Yu, L.; Dean, K. & Li, L. – Prog. Polym. Sci., **31**, p.576 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002>
9. Plivelic, T. S.; Cassu, S. N.; Gonçalves, M. C. & Torriani, I. L. – Polímeros, **15**, p.199 (2005).
10. Pearce, R. & Marchessault, R. H. – Polymer, **35**, p.3990 (1994). [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90285-2](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(94)90285-2)
11. Barham, P. J.; Keller, A.; Otun, E. L. & Holmes, P. A. – J. Mater. Sci., **19**, p.2781 (1984). <http://dx.doi.org/10.1007/BF01026954>
12. Strobl, G.- “The physics of polymers”, Springer-Verlag, Berlin (2007).
13. Plivelic, T. S.; Cassu, S. N.; Gonçalves, M. C. & Torriani, I. L. – Macromolecules, **40**, p.253 (2007). <http://dx.doi.org/10.1021/ma061265m>
14. Organ, S. J. & Barham, P. J. – J. Mater. Sci., **26**, p.1368 (1991). <http://dx.doi.org/10.1007/BF00544479>
15. Oyanguren, P. A.; Frontini, P. M.; William, R. J. J.; Girard-Reydet, E. & Pascault, J. P. – Polymer, **37**, p.3079 (1996). [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)89407-9](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(96)89407-9)

Enviado: 13/07/2012

Reenviado: 03/10/2012

Aceptado: 01/11/2012