



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Título

**Estudio de las propiedades termomecánicas del nanocompuesto
PLA/C30B con distintos pesos moleculares después de ser sometido a
condiciones de intemperismo acelerado**

**TESIS
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES**

**Presenta:
Wendy Margarita Chávez Montes**

**ASESOR:
Dr. Guillermo González Sánchez**

**CO-ASESOR:
Dr. Sergio Flores Gallardo**

CHIHUAHUA, CHIH.

ENERO, 2017

*“Me gustó mucho ser científica por un día, después de esto
descubrí que quería ser científica todos los días de mi vida”*

Jazmin Elizabeth Ramos

A mis padres por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad. Me formaron con valores y muchas libertades que al final me han llevado a alcanzar todas mis metas.

Índice de Contenido

Capítulo 1. Resumen.....	11
Capítulo 2. Introducción	16
Capítulo 3. Antecedentes.....	19
3.1. <i>Polímeros biodegradables.....</i>	<i>19</i>
3.2. <i>Ácido Poliláctico (PLA).....</i>	<i>222</i>
3.2.1 <i>Propiedades espectroscópicas.....</i>	<i>266</i>
3.2.2. <i>Propiedades térmicas.....</i>	<i>277</i>
3.2.2.1. <i>Transiciones térmicas y cristalización del PLA.....</i>	<i>299</i>
3.2.3. <i>Propiedades mecánicas del PLA.....</i>	<i>30</i>
3.2.3.1. <i>Efecto de la cristalinidad y el peso molecular en sus propiedades mecánicas.....</i>	<i>30</i>
3.2.4. <i>Propiedades Reológicas</i>	<i>31</i>
3.3. <i>Nanocompósitos de PLA.....</i>	<i>32</i>
3.3.1. <i>Cloisita 30B.....</i>	<i>36</i>
3.3.1.1. <i>Modificación orgánica</i>	<i>38</i>
3.3.1.2. <i>Proceso de intercambio iónico</i>	<i>39</i>
3.4. <i>Degradación del PLA.....</i>	<i>40</i>
3.3.1. <i>Degradación fotooxidativa.....</i>	<i>46</i>
3.4.1. <i>Medición de la fotodegradación.....</i>	<i>47</i>
3.4.2. <i>Condiciones de intemperismo acelerado</i>	<i>48</i>
Capítulo 4. Objetivos.....	50
4.1. <i>Objetivo General</i>	<i>50</i>
4.2. <i>Objetivos Particulares</i>	<i>50</i>
Justificación.....	51
Hipótesis	552
Capítulo 5. Metodología	53
5.1. <i>Materiales.....</i>	<i>53</i>

5.1.1. Obtención de nanocompósitos en matriz de PLA con 5% de C30B exfoliada.	53
5.1.2. Elaboración de probetas y películas.....	54
5.2. Degradación en Cámara de Intemperismo Acelerado.	52
5.3. Caracterización de polímeros.....	53
5.3.1. Peso molecular.....	53
5.3.2. Análisis estructural.....	54
5.3.2.1. Microscopía electrónica de transmisión.	54
5.3.3. Análisis térmico.....	54
5.3.3.1. Análisis Termogravimétrico.....	54
5.3.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido.....	55
5.3.3.3. Análisis Térmico Mecánico Dinámico.....	55
5.3.4. Viscosidad en estado fundido.....	56
5.3.5. Espectroscopía de Infrarrojo.....	56
Capítulo 6. Resultados y Discusión	57
6.1. Elaboración de nanocompuesto de C30B en la matriz de PLA.....	57
6.1.1. Dispersión de la arcilla.....	57
6.1.2. Morfología de los nanocompósitos.....	61
6.2. Degradación por intemperismo acelerado del PLA blanco y nanocompuesto	61
6.2.1. Decaimiento del peso molecular por intemperismo acelerado.....	662
6.2.2. Ajuste del decaimiento del peso molecular.....	66
6.2.3. Correlación entre condiciones de intemperismo acelerado y condiciones naturales de intemperismo.	68
6.2.4. Miscibilidad entre el PLA y la C30B	71
6.2.4.1. Espectroscopía Infrarrojo (FTIR).....	71
6.3. Efecto del intemperismo acelerado en las propiedades térmicas del PLA	74
6.3.1. Propiedades térmicas.....	74
6.3.1.1. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	74

6.3.1.2. <i>Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)</i>	79
6.3.1.3. <i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	82
6.4. <i>Efecto del intemperismo acelerado en las propiedades mecánicas del PLA</i>	83
6.4.1. <i>Análisis Dinámico Termo-Mecánico (DTMA)</i>	83
6.5. <i>Propiedades Reológicas</i>	87
Capítulo 7. Conclusiones	90
Anexo 1. Pruebas Preliminares	91
Literatura Citada	98

Índice de Tablas y Figuras

Figura 3.1. Esquema de clasificación de los polímeros.....	200
Figura 3.2. Esquema de reacción mediante (a) policondensación directa y (b) apertura de anillo.	233
Figura 3.3. Estructura del a) D-Láctido, b) L-Láctido y c) Mesoláctido.....	244
Figura 3.4. Estructura del (a) poli(D-láctico) (PDLA) y (b) poli(L-láctico) (PLLA).....	266
Figura 3.5. Estructura del PLA	277
Tabla 3.1. Número de onda en espectroscopía infrarrojo correspondiente al tipo de enlace y grupo funcional del PLA.	288
Figura 3.6. Representación esquemática del mecanismo de deformación del (a) PLA/PU sin nanopartículas de SiO ₂ y del (b) PLA/PU con nanopartículas de SiO ₂	33
Figura 3.7. Interacciones entre el PLA y la Closita30B propuestas por Razavi M. et al., en 2016	36
Figura 3.8. Estructura de la Montmorillonita	37
Figura 3.9. Tipos de compósitos.....	39
Figura 3.10. Relación cualitativa simple entre la propiedad mecánica y el grado de polimerización de los polímeros	45
Figura 3.11. Mecanismo de fotooxidación del PLA vía Norrish II.	47
Figura 5.1. Sal cuaternaria de amonio utilizada como modificación de la MMT natural.	53
Tabla 5.1. Programa de temperaturas en extrusora (°C).....	54
Tabla 5.2. Programa de temperaturas en inyectora (°C).....	54
Figura 5.2. Espectro de la distribución de la lámpara UVA-340 y la luz del sol.....	55
Figura 6.1. DRX de los nanocompósitos de PLA y la C30B empleada como relleno.	59

Figura 6.2. Micrografías MET de (a) lámina individual; (b) tres láminas apiladas; (c) cuatro láminas apiladas; y (d) ocho láminas apiladas, de C30B.	662
Tabla 6.1. Peso Molecular de las muestras degradadas mediante intemperismo acelerado.	63
Figura 6.3. MWD de (a) PLA/B; y (d) PLA/C30B a diferentes tiempos de exposición a intemperismo acelerado.	63
Tabla 6.2. Porcentajes de degradación de M_n and M_w en condiciones de intemperismo acelerado.	65
Figura 6.4. Disminución de (a) M_n y (b) M_w en PLA/B y PLA/C30B conforme se aumentó el tiempo de exposición a intemperismo acelerado.	66
Figura 6.5. Índice de polidispersidad de PLA/B y PLA/C30B conforme se aumentó el tiempo de exposición a intemperismo acelerado.	67
Figura 6.6. Decaimiento de primer orden del M_n de PLA/B y PLA/C30B.	68
Tabla 6.3. Promedio mensual de la radiación Solar-Ultravioleta (ASTM D5272)	70
Tabla 6.4. Espectro global de irradiación (condensado de la tabla 4 de la publicación CIE No. 85 – 1989).....	70
Tabla 6.5. Peso molecular de las muestras degradadas mediante intemperismo acelerado.	71
Figura 6.7. Espectro IR de (a) PLA/B - línea negra y PLA/C30B – línea roja (0 h de exposición a intemperismo acelerado) y; (b) PLA/B – línea negra y PLA/C30B – línea roja (360 h de exposición a intemperismo acelerado).....	72
Figura 6.8. Interacciones sugeridas entre el organomodificador de la C30B y el PLA.....	74
Figura 6.9. TGA de C30B a tres tiempos de exposición a intemperismo acelerado y tratamientos térmicos durante el procesamiento	75
Figura 6.10. Análisis termogravimétrico de (a) PLA/B (M_n en kg mol^{-1} de A = 49.04, B = 33.06, C = 16.40) y (b) PLA/C30B (M_n en kg mol^{-1} de D = 43.49, E = 31.90, F = 11.32).....	76

Tabla 6.6. Temperaturas de descomposición en pérdidas de peso de 10 al 90%.....	78
Figura 6.11. Curvas obtenidas mediante DSC de PLA/B (M_n en kg mol^{-1} de A = 49.04, B = 33.06, C = 16.40) y PLA/C30B (M_n en kg mol^{-1} de D = 43.49, E = 31.90, F = 11.32).....	79
Tabla 6.7. Eventos térmicos y cristalinidad del PLA blanco y nanocompuesto.	80
Figura 6.12. XRD of (a) PLA/B (M_n in kg mol^{-1} of A=49.0, B=33.1 and C=16.4) and; (b) PLA/C30B (M_n in kg mol^{-1} of D=43.5, E=31.9 and F=11.3).	83
Figura 6.13. Barrido de tensión para la determinación de la región viscoelastica lineal (RVL).....	84
Figura 6.14. Resultados del DTMA: Módulo de almacenamiento (E') y $\tan \delta$ of (a) PLA/B (M_n en kg mol^{-1} de A = 49.0, B = 33.1, and C = 16.4) y; (b) PLA/C30B (M_n en kg mol^{-1} de D = 43.5, E = 31.9, y F = 11.3).....	85
Tabla 6.8. Propiedades Mecánicas del PLA blanco y nanocompuesto.	85
Tabla 6.9. Viscosidad de muestras mediante reometría	87
Figura 6.15. Curvas de flujo y viscosidad de a) PLA/B y b) PLA/C30B.....	88
Tabla A1. Revisión Bibliográfica de tipo de PLA.....	92
Continuación... Tabla A1. Revisión Bibliográfica de tipo de PLA.	93
Figura A1. DRX de los nanocompósitos de PLA-B/C30B, PLA-S/C30B y C30B	95
Figura A2. MWD de (a) PLA-A/B; y (d) PLA-A/C30B con diferentes tiempos de exposición a intemperismo acelerado.	95
Tabla A2. Peso molecular de las muestras degradadas mediante intemperismo acelerado.....	96

Abreviaciones

CIA	Condiciones de Intemperismo Acelerado
CIN	Condiciones de Intemperismo Natural
PLA	Ácido Poliláctico
DRX	Difracción de Rayos X
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
TGA	Análisis Termogravimétrico
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
GPC	Cromatografía de Permeación en Gel
M_n	Peso Molecular Promedio Número
M_w	Peso Molecular Promedio Peso
MWD	Distribución de Pesos Moleculares
T_g	Temperatura de Transición Vítrea
T_m	Temperatura de Fundido
T_c	Temperatura de Cristalización
X_c	Porcentaje de Cristalinidad
ΔH_f	Entalpía de Fundido
PLA-A	Ácido Poliláctico Amorfo
PLA-S	Ácido Poliláctico Semicristalino
C30B	Cloisita 30B

Capítulo 1.

Resumen

El uso de polímeros provenientes del petróleo ha perturbado considerablemente al ecosistema debido a su lenta degradación. Aunque las aleaciones metálicas, el vidrio y los cerámicos poseen también una lenta degradación, éstos son altamente reciclables, además de que el producto del reciclaje de estos materiales puede ser empleado para la misma aplicación que tenían de inicio.

En el caso de los plásticos su reciclaje es más complicado, además de que las propiedades térmicas y mecánicas del plástico reciclado disminuyen, por lo que no pueden ser usados para la misma aplicación. Por otro lado, los plásticos poseen una baja densidad, es decir, un volumen muy elevado posee un bajo peso de material, lo cual dificulta su manejo como material residual.

Por lo anterior, se han realizado muchos intentos para sustituir a los plásticos convencionales por productos con un tiempo de degradación significativamente menor. Uno de los principales factores que determinan la degradación es el peso molecular de los polímeros, por lo tanto, su adecuada manipulación puede llevar a un control en el tiempo de degradación de dichos plásticos.

En este estudio, se empleó un polímero biodegradable, el ácido poliláctico (PLA), debido a sus ventajas medioambientales y a que sus propiedades mecánicas pueden competir con los plásticos convencionales. Con el fin de disminuir el tiempo de degradación del PLA, éste se sometió a condiciones de intemperismo acelerado (CIA) en donde se obtuvieron distintos pesos moleculares. Se pudo establecer una correlación entre las CIA y las condiciones de intemperismo natural (CIN) y así poder estimar el tiempo necesario para que dichos materiales tengan una completa degradación en condiciones de intemperie.

Sin embargo, una reducción del peso molecular resulta en un decremento en las propiedades termomecánicas del PLA. Para evitar este decaimiento, y así

mantener los mínimos requerimientos en propiedades térmicas y mecánicas para su posterior aplicación, se incorporó una montmorillonita organomodificada (C30B) como refuerzo.

Mediante las condiciones de procesamiento fue posible obtener un nanocompuesto con una estructura parcialmente exfoliada debido a los puentes de hidrógeno entre los grupos carboxilo e hidroxilo del PLA y los grupos hidroxilo de la C30B, evidenciado por espectrometría de infrarrojo (ATR-FTIR).

A través de las condiciones de procesamiento fue posible observar una disminución en el peso molecular promedio número (M_n) de 64% en el PLA blanco, y de 68% en el nanocompuesto por efecto de la temperatura de procesamiento y los esfuerzos de corte a los que los materiales estuvieron sujetos mediante extrusión y moldeo por inyección.

Mediante CIA se logró disminuir el M_n de un valor de 49.0 kg mol⁻¹ del PLA blanco sin exposición a CIA (PLA/B – 0 h) hasta un valor de 16.4 kg mol⁻¹; y desde un valor de 43.5 kg mol⁻¹ en el PLA nanocompuesto sin exposición a CIA (PLA/C30B – 0 h) hasta un valor de 11.3 kg mol⁻¹. El decaimiento del M_n bajo CIA obedeció a un ajuste de primer orden, el cual nos permitió obtener una estimación del tiempo que tardaría el PLA/B (3235 h en CIA y 31 meses en CIN) y el PLA/C30B (2456 h en CIA y 24 meses en CIN), en degradarse completamente.

En este estudio se observó una degradación térmica más rápida en el PLA/C30B, la cual fue atribuida a la presencia de C30B, ya que actúa como un promotor de las reacciones de degradación en la degradación térmica del PLA pudiéndose observar un decremento de la temperatura de transición vítrea (T_g) tanto del PLA/B como en el PLA/C30B debido a la disminución de M_n .

La incorporación de la C30B en la matriz de PLA ocasionó un incremento del 13% en el módulo de almacenamiento en el M_n más alto, así como a un incremento significativo en la viscosidad obtenida mediante reometría rotacional, lo que puede atribuirse a las interacciones entre el PLA y las nanocapas de C30B. Además, se observó un incremento en la cristalinidad

tanto del PLA blanco como el nanocompuesto con C30B como resultado de la disminución el M_n bajo condiciones de intemperismo acelerado.

Por último, el M_n en el nanocompósito de PLA se redujo un 91% del valor inicial en el PLA original manteniendo valor de E' superior al del PLA blanco con 88% de reducción en el M_n .

En este estudio se demostró que la presencia de las láminas de C30B parcialmente exfoliadas promueven una mayor degradación térmica y fotooxidativa del PLA, manteniendo el módulo de almacenamiento con valores por encima del PLA blanco, lo cual fue atribuido a los puentes de hidrógeno originados entre las láminas de la C30B y las terminaciones de cadena del PLA.

Abstract

The use of polymers derived from oil has seriously disrupted the ecosystem due to their slow degradation. Although metal alloys, glasses, and ceramics also have slow degradation, they are highly recyclable, and the recycling product can be used for the same application due they retain their initial properties.

Therefore, there have been many attempts to replace conventional plastics for products with significantly reduced degradation time. One of the main factors that determine the degradation of polymers is the molecular weight, thus an adequate handling on molecular weight can lead to proper control on the degradation time of such plastics.

In this study, a biodegradable polymer, polylactic acid (PLA), was used due to its environmental benefits and because its mechanical properties can compete with conventional plastics. In order to decrease the degradation time of PLA, different molecular weight was obtained by means of accelerated weathering conditions (CIA). It also allowed to establish a correlation between the CIA and natural weathering conditions (CIN) and thus allowed to estimate the required time until complete degradation under CIN.

However, a reduction in molecular weight often results on a decrease on thermomechanical properties of PLA. To avoid these properties decay, and to maintain the minimum requirements for subsequent application, an organomodified montmorillonite (C30B) was incorporated as reinforcement.

Through the processing conditions, it was possible to obtain nanocomposites with partially exfoliated structure due to hydrogen bonding between the carboxyl and hydroxyl groups of PLA and hydroxyl groups of C30B, evidenced by infrared spectrometry (ATR-FTIR).

Moreover, the processing conditions cause a decrease on the number of average molecular weight (M_n) of 64% in blank PLA and of 68% in nanocomposite due to the effect of the processing temperature and the mixing strain of materiales during extrusion and injection molding.

Under CIA we were able to reduce the average number molecular weight (M_n) from 46.0 kg mol⁻¹ on blank PLA without exposure to CIA (PLA/B – 0 h) to 16.4 kg mol⁻¹ ; and from 44.5 kg mol⁻¹ on nanocomposites without exposure to CIA (PLA/C30B – 0 h) to 11.3 kg mol⁻¹. A first order decay was adjusted to M_n values, which allowed to estimate the time until complete degradation of PLA/B (3235 h under CIA and 31 months under CIN) and PLA/C30B (2456 h under CIA and 24 months under CIN), for the lowest M_n .

In this study, a faster thermal degradation in PLA/C30B was observed, which was attributed to the presence of C30B that acts as promoter of the depolymerization reactions during thermal degradation, which was evidenced as a decrease of glass transition temperature (T_g) on both PLA/B and PLA/C30B due to a decrease on M_n .

The incorporation of C30B within PLA matrix raised about 13% the storage modulus at the highest M_n , and also the viscosity obtained by rotational rheometry show a significant increment, which can be attributed to PLA and C30B interactions.

Finally, it was possible to reduce 91% the M_n on nanocomposites from its original value, and even so obtain higher values in mechanical properties with respect to blank PLA with c.a. the same M_n and still be used in room temperature applications.

This study demonstrated that the presence of partially exfoliated C30B layers promote greater thermal and photooxidative degradation of PLA, keeping the storage modulus values above the blank PLA, which was attributed to hydrogen bonds between the layers of the C30B and chain ends of PLA.

Capítulo 2.

Introducción

El uso de polímeros provenientes del petróleo ha perturbado considerablemente al ecosistema debido a su lenta degradación, causando problemas serios de contaminación además de su dificultad de reciclaje. Adicionalmente estos materiales después de ser reciclados disminuyen sus propiedades termomecánicas. Recientemente, se ha incrementado la atención en los polímeros biodegradables y biocompatibles debido a sus ventajas medioambientales y a que sus propiedades mecánicas pueden competir con los plásticos convencionales. Adicionalmente, estos biopolímeros son producidos de fuentes renovables.

Los biopolímeros más utilizados son poliésteres tales como la poli(ϵ -caprolactona) (Tsuji *et al.*, 2006), el alcohol polivinílico (Corti *et al.*, 2002), el ácido poliglicólico (Han y Pan, 2011) y el ácido poliláctico (Tsuji *et al.*, 2006; Corti *et al.*, 2002; Han y Pan, 2011; Nieddu, *et al.*, 2009).

El ácido poliláctico (PLA) es un biopolímero derivado de la polimerización del ácido láctico mediante la apertura de su dímero cíclico, el láctido. El ácido láctico es la base estructural del esqueleto en la producción del PLA, donde la unidad repetitiva de la cadena polimérica es el ácido láctico. Químicamente es conocido como ácido 2-hidroxi-propionico con dos estereoisómeros L(-) y D(+) (Lee T., 2013). La quiralidad de los estereoisómeros L(-), D(+) y su mezcla racémica D(+)L(-) domina substancialmente las propiedades del PLA: el ácido poli(L-láctico) o ácido poli(D-Láctico) con una pureza óptica alta y su forma semicristalina y el ácido poli(D,L-láctico) es amorfo (Ho et al., 2008).

Se ha encontrado que la MMT organomodificada del tipo Closita30B (C30B) incrementa de forma significativa las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de PLA (Nieddu *et al.*, 2009; Raquez *et al.*, 2013; Najafi *et al.*, 2011). Si un pequeño porcentaje de esta MMT organomodificada es dispersado

de forma adecuada dentro de la matriz del PLA, se crea un área interfacial mayor comparada con los compósitos convencionales (Prasun *et al.*, 2012).

La combinación del PLA y la C30B, en la nanoescala, ofrece resultados notablemente mejores en sus propiedades térmicas y mecánicas con respecto a los polímeros puros y con respecto a los compósitos convencionales (Mróz *et al.*, 2013).

Aunque el PLA tiene propiedades térmicas y mecánicas similares a los plásticos provenientes del petróleo, estas propiedades disminuyen al reducir el peso molecular de dichos polímeros. Se ha encontrado que la adición de una montmorillonita (MMT) parcialmente exfoliada como relleno en compósitos de PLA aumenta sus propiedades mecánicas y térmicas comparado con el PLA sin relleno (Lee T., 2013; Mróz, *et al.*, 2013; Luo y Koo, 2008).

El peso molecular de artículos de PLA biodegradables juega un papel importante en el tiempo de descomposición de dichos artículos. Además, el peso molecular afecta las propiedades termomecánicas del PLA. En este trabajo se prepararon nanocompósitos de PLA con distintos pesos moleculares con el fin de estudiar las propiedades termomecánicas del nanocompósito PLA/C30B al reducir su peso molecular. Los distintos pesos moleculares fueron obtenidos mediante condiciones de intemperismo acelerado.

El intemperismo acelerado emplea ciclos acelerados en condiciones de exposición que simulan periodos más largos bajo la intemperie natural. Siendo el intemperismo la principal fuente de degradación que sufren los plásticos por factores como radiación solar (UV), temperatura y humedad, por lo anterior es preciso el estudio de la degradación bajo estas condiciones para una adecuada estimación del tiempo necesario para que el PLA se degrade completamente bajo estas condiciones.

El objetivo de este trabajo fue estudiar la estabilidad termomecánica del PLA nanocompuesto con C30B como relleno después de ser sometido a condiciones de intemperismo acelerado. Este efecto fue evaluado después de considerar el decremento del peso molecular debido a la degradación térmica,

la cual es inherente al procesamiento para la dispersión de la C30B en el PLA y al moldeo del PLA/C30B.

Capítulo 3.

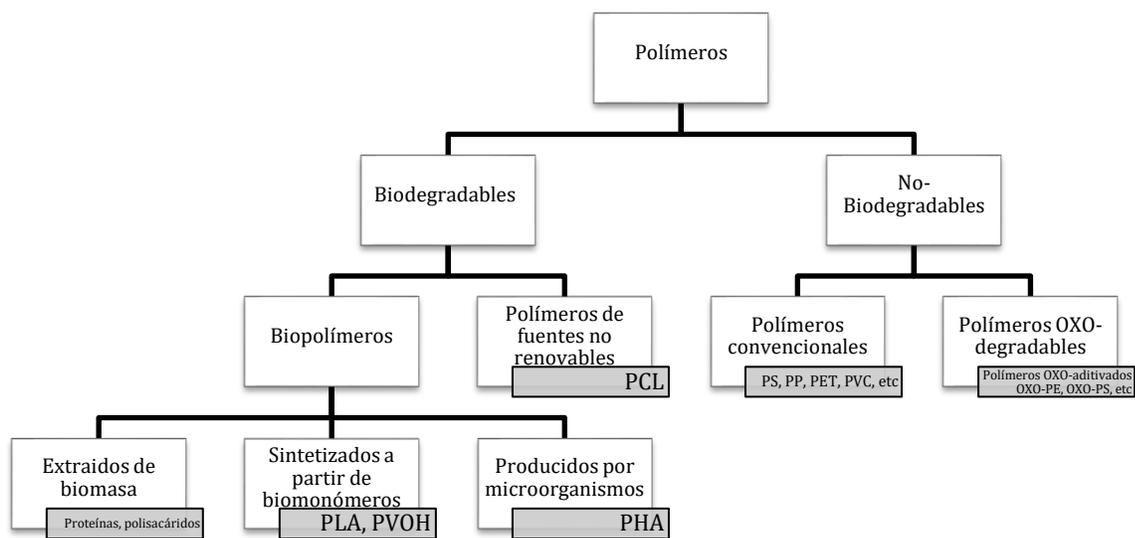
Antecedentes

3.1. Polímeros biodegradables.

Los polímeros son macromoléculas las cuales están compuestas por gran número de unidades de repetición, poseyendo por consiguiente un alto peso molecular y se caracterizan por tener una gran inercia química, es decir, no sufren procesos de oxidación por la humedad y oxígeno del medio ambiente ni sufren ataques de productos químicos (Shastri V. 2003). A estos polímeros se les agregan cantidades mínimas de aditivos que permiten el procesamiento del material (estabilizantes, antioxidantes, lubricantes, etc.) (Chapa-Martínez C. *et al.*, 2016; Xiaohong H. *et al.*, 2016). Estas mezclas de polímeros y aditivos es lo que se conoce con el nombre de materiales plásticos que se formulan de acuerdo a la aplicación final del producto.

La Fig. 3.1 muestra un esquema de clasificación de los polímeros de acuerdo a su degradabilidad.

Debido a su carácter de inertes los materiales plásticos provenientes del petróleo no son atacados por los microorganismos presentes en el medio ambiente, razón por la cual estos plásticos de uso masivo no son biodegradables (Villena J. *et al.*, 1999). No obstante, existen plásticos biodegradables que son obtenidos de fuentes de materia prima renovables como el almidón del maíz, azúcares, aceites vegetales, etc., a los que se les denominan biopolímeros. Los biopolímeros son biodegradables en condiciones controladas, como por ejemplo bajo condiciones de compostaje (Liu C. *et al.*, 2015; Santoja-Blasco L. *et al.*, 2013; Corti A. *et al.*, 2002; Lucas N. *et al.*, 2008; Tsuji H. *et al.*, 2006; Pandey J. *et al.*, 2005).



PLA – Ácido poliláctico, PVOH – Polivinil alcohol, PCL – Policaprolactona, PHA – Polihidroxialcanoato, PS – Poliestireno, PP – Polipropileno, PET – Polietilentereftalato, PVC – Policloruro de vinilo.

Figura 3.1. Esquema de clasificación de los polímeros.

Para reemplazar los polímeros obtenidos a partir de fuentes no renovables, se han realizado una gran cantidad de trabajos donde se han elaborado diferentes mezclas de poliésteres de origen vegetal con otros polímeros (dos Santos *et al.*, 2014; Ho *et al.*, 2008; Nassima *et al.*, 2011; Orozco *et al.*, 2013) e incluso mediante la adición de nanorellenos (Liu *et al.*, 2015; Lee *et al.*, 2008; Filippi *et al.*, 2011; Herrera *et al.*, 2009, Mclauchlin *et al.*, 2009; Nafaji *et al.*, 2011; Nieddu *et al.*, 2009; Paul *et al.*, 2005; Picard 2011; Molinaro *et al.*, 2013) con el fin de mejorar sus propiedades térmicas y mecánicas. Las principales ventajas de emplear polímeros biodegradables con respecto a los polímeros convencionales radican en los principios de desarrollo sustentable. En la Declaración de Río sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo (aprobada por la Asamblea General durante la Cumbre de Río de Janeiro en 1992) se definió una lista de 12 principios de sustentabilidad:

1. Es mejor evitar la formación de residuos que tratarlos o limpiarlos después de que se hayan formado.

2. Los métodos de síntesis deberían diseñarse para maximizar la incorporación de todos los materiales utilizados en el producto final.
3. Siempre que sea posible, las metodologías sintéticas deberían diseñarse para usar y generar sustancias con poca o ninguna toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.
4. Los productos químicos deberían diseñarse para mantener la eficacia de su función, a la vez que reducen su toxicidad.
5. El empleo de sustancias auxiliares (como disolventes, agentes de separación, etc.) deberían evitarse en lo posible, y ser inocuos cuando se empleen.
6. El impacto medioambiental y económico de los requerimientos energéticos debe ser reconocido y minimizado. Los métodos sintéticos deberían aplicarse a presión y temperatura ambiente.
7. Deben utilizarse materias primas renovables siempre que sea técnica y económicamente viable.
8. Reducción de derivados. La derivatización innecesaria (grupos bloqueadores, etapas de protección/desprotección, modificaciones temporales) debe evitarse en la medida de lo posible.
9. Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son superiores a los reactivos estequiométricos.
10. Los productos químicos deben diseñarse en forma que al final de su función no persistan en el entorno y se degraden en productos inocuos.
11. Deben desarrollarse metodologías analíticas que permitan el seguimiento y control de procesos en tiempo real, antes de que se formen sustancias peligrosas.
12. Las sustancias químicas y las formas en que se usan dichas sustancias en un proceso químico deben escogerse para minimizar el potencial de accidentes químicos, incluyendo vertidos, explosiones e incendios.

Los polímeros biodegradables se pueden clasificar principalmente en: a) polímeros naturales (celulosa, almidón y proteínas), b) polímeros naturales modificados (acetato de celulosa o los polialcanatos), c) materiales compuestos que combinan partículas biodegradables (mezclas de almidón y poliestireno, o almidón y policaprolactona) y d) polímeros sintéticos (poliésteres, poliesteramidas y poliuretanos). Dentro de los poliésteres sintéticos más utilizados se encuentra el ácido poliláctico también conocido como PLA.

3.2. Ácido Poliláctico (PLA)

En la actualidad, la industria de polímeros ha enfocado los esfuerzos hacia el desarrollo de polímeros ambientalmente amigables. Estos polímeros son degradados naturalmente cuando son depositados en el medio ambiente. La huella en la producción de carbón de estos polímeros también es monitoreada para asegurar un desarrollo sustentable.

Los polímeros biodegradables pueden ser divididos en dos categorías: derivados del petróleo y derivados de microorganismos. Un ejemplo de los polímeros biodegradables derivados del petróleo, es el alcohol polivinílico (PVOH), el cual parte del etileno para producir el acetato de vinilo, para su posterior polimerización y finalmente ser hidrolizado a PVOH. El costo de producción de este polímero es sensible a la fluctuación del precio del petróleo crudo y no es ambientalmente amigable debido a la emisión de gases de invernadero durante su producción (Araujo *et al.*, 2014). Sin embargo, los polímeros derivados de microorganismos provienen de la actividad bacteriana para convertir productos de plantas, tales como el almidón, en compuestos susceptibles de ser polimerizados.

El ácido poliláctico (PLA) es uno de los biopolímeros más conocidos. Está basado 100% en el almidón obtenido del maíz, trigo o papas. El almidón es transformado biológicamente (fermentación) mediante microorganismos en ácido láctico que es el monómero básico para la obtención del PLA, el cual mediante un proceso químico se polimeriza transformándolo en largas cadenas

moleculares denominadas ácido poliláctico (Lee, 2013). El PLA puede ser extruído, inyectado, soplado, termoformado, impreso y sellado por calor para producir blíster, bandejas y películas.

El PLA puede ser producido por dos procesos bien conocidos – la policondensación directa (Ajioka *et al.*, 1995;) y la polimerización mediante apertura de anillo (Ring Opening Polymerization por sus siglas en inglés - ROP) (Narayanan *et al.*, 2003). La policondensación directa es una ruta más simple que la de apertura de anillo, sin embargo, la de apertura de anillo puede producir PLA con alto peso molecular. La Fig. 3.2 muestra los esquemas de reacción mediante policondensación directa (a) y la polimerización mediante apertura de anillo (b).

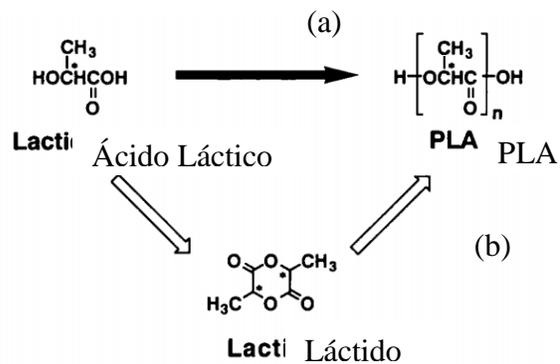


Figura 3.2. Esquema de reacción mediante (a) policondensación directa y (b) apertura de anillo.

La empresa Cargill Dow LLC ha desarrollado un proceso continuo y barato para la producción de PLA. Dicho proceso comienza con la polimerización continua del ácido láctico en medio acuoso para producir un prepolímero de bajo peso molecular. Posteriormente, el prepolímero se convierte en una mezcla de estereoisómeros del láctido mediante una catálisis de estaño, permitiendo una reacción intramolecular de ciclización más selectiva. La mezcla del láctido es entonces purificada mediante una destilación en vacío.

Finalmente, el PLA de alto peso molecular se forma a partir del método de ROP en presencia del catalizador de estaño.

Jiménez *et al.*, en 2012 sintetizaron PLA mediante policondensación directa obtenida del fermento de desechos agroindustriales del plátano en Costa Rica. En ese lugar se genera un gran número de residuos agroindustriales del plátano que contienen carbohidratos fermentables los cuales fueron utilizados para obtener el ácido láctico obteniendo un PLA con un peso molecular de $10\ 685\ \text{g mol}^{-1}$.

La manipulación de la composición estereoquímica del PLA tiene un efecto significativo en sus propiedades como punto de fusión, velocidad de cristalización y grado de cristalinidad. El PLA puro es totalmente un estereoisómero L o D con un punto de fusión de $180\ ^\circ\text{C}$ y una temperatura de transición vítrea (T_g) de $60\ ^\circ\text{C}$. Los copolímeros de D-láctido o mesoláctido afectan la pureza estereoquímica del PLA. La cristalinidad del PLA es totalmente destruida al adicionar 15% de mesoláctido o D-láctido en PLLA. La copolimerización de estereoisómeros L y D induce la formación de una estructura amorfa en el polímero resultante (Fig. 3.3).

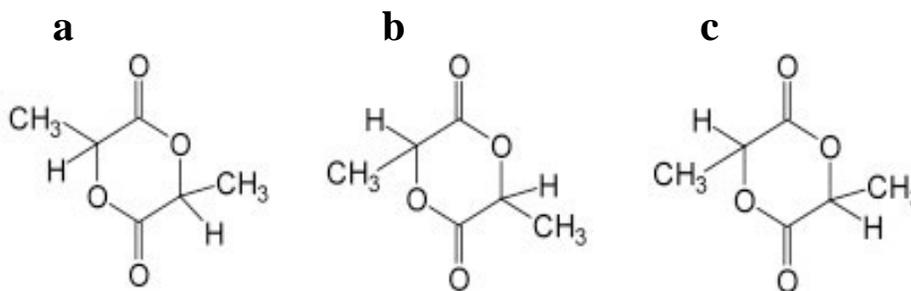


Figura 3.3. Estructura del a) D-Láctido, b) L-Láctido y c) Mesoláctido

Algunos fabricantes sugieren que la manipulación de una cadena estereocompleja durante la copolimerización puede aumentar efectivamente la temperatura de fusión (T_m) a $230\ ^\circ\text{C}$, la cual es similar a la del poliestireno (T_m de $240\ ^\circ\text{C}$). A pesar de esto, las propiedades reológicas del polímero resultante deben ajustarse a la tecnología del procesamiento.

Sin embargo, las propiedades térmicas y mecánicas del PLA, como en la mayoría de los polímeros, están directamente relacionadas con el peso molecular. Ha sido reportado que el peso molecular del PLA puede manipularse mediante una apropiada técnica de policondensación cambiando la concentración del catalizador, el tiempo de polimerización y la temperatura. Esta síntesis de PLA a través de policondensación del monómero de ácido láctico obtiene peso molecular promedio menor a $1.5 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$, mientras que la polimerización mediante apertura de anillo da peso molecular promedio de 2×10^4 hasta $6.8 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ (Hyon *et al.*, 1997)

El ácido láctico tiene dos estereoisómeros que consisten en el ácido L-láctico y el ácido D-láctico. De estos dos monómeros, es posible obtener tres estereoformas del ácido láctico que pueden formar el ácido láctico; las cuales son el L-Láctico, D-láctido y meso-láctico. Las formas purificadas de los anteriores pueden ser convertidas en PLA con alto peso molecular mediante la polimerización por apertura de anillo. La composición estereoquímica del PLA puede afectar significativamente su punto de fusión, su cristalinidad y sus propiedades mecánicas (Degee *et al.*, 1997, Rasselet *et al.*, 2014).

De acuerdo a Sasanuma *et al.* (2014), el ácido poli(L-láctico) (PLLA) y el ácido poli(D-láctico) son polímeros semicristalinos con puntos de fusión por encima de $180 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que el copolímero poli(DL-láctico) es un polímero amorfo con una temperatura de transición vítrea de $50\text{-}57 \text{ }^\circ\text{C}$. La Fig. 3.4 muestra las estructuras del PDLA y PLLA. El contenido de PLLA o PDLA tiene importancia en el diseño de la nueva generación de polímeros biodegradables para aplicaciones biomédicas.

EL PLLA posee alta resistencia a la tensión y baja elongación, y consecuentemente tiene un módulo de Young elevado (Fukushima *et al.*, 2010). Este polímero es uno de los más empleados, ya que es muy adecuado para aplicaciones que pueden soportar carga tales como aplicaciones biomédicas (en suturas o fijaciones ortopédicas) (Nassima *et al.*, 2015; Prasun *et al.*, 2012; Raquez *et al.*, 2013; Shastri *et al.*, 2003) y en la industria de los alimentos (empaques) (Herrera *et al.*, 2009; Picard *et al.*, 2011; Molinaro *et al.*, 2013).

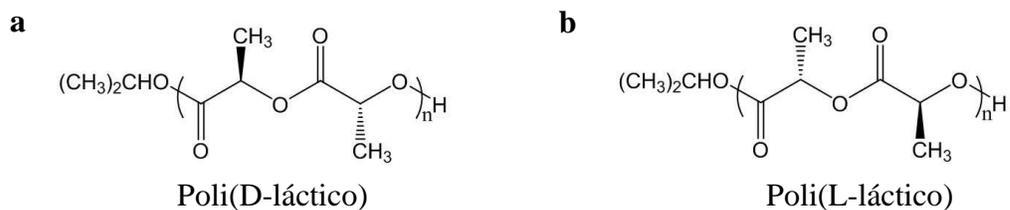


Figura 3.4. Estructura del (a) poli(D-láctico) (PDLA) y (b) poli(L-láctico) (PLLA)

Ramot Y. *et al.*, en 2016 investigaron la actividad inflamatoria del PLA y sus copolímeros y los posibles efectos clínicos como respuesta subsecuente a los implantes de PLA, encontrando que el PLA es adecuado para aplicaciones médicas en la liberación de fármacos.

3.2.1 Propiedades espectroscópicas

La espectroscopia IR es un método analítico para determinar la presencia de grupos funcionales y revelar los enlaces o interacciones dentro de un material. El espectro IR en un polímero normalmente es analizado mediante método de ATR (Reflectancia Total Atenuada) con escaneos en el rango de 4000-400 cm^{-1} , reportando los resultados en absorbancia o transmitancia.

La espectroscopía de IR detecta las vibraciones de los enlaces más rígidos, ya que éstos requieren mayor fuerza para estirar o comprimir los enlaces entre los átomos. La Fig. 3.5 muestra la estructura química del PLA.

Las bandas de absorción para el PLA (98% L-láctido) del espectro IR se resumen en la Tabla 3.1. La característica más importante del PLA es la presencia de una banda de absorción atribuida por la presencia del estiramiento del carbonilo (C=O) en la longitud de onda de 1748 cm^{-1} y la flexión del carbonilo en la longitud de onda de 1225 cm^{-1} . Existen tres bandas de estiramientos para el C-H, marcadas en 2997 cm^{-1} en forma asimétrica, 2945 cm^{-1} y a 2877 cm^{-1} en forma simétrica. Esta última (2877 cm^{-1}), es atribuida al metilo ($-\text{CH}_3$), el cual es el enlace más débil. Sin embargo, cuando un átomo de

oxígeno está al lado de un C-H, la longitud de onda se incrementará debido a la electronegatividad del átomo estirando al C-H.

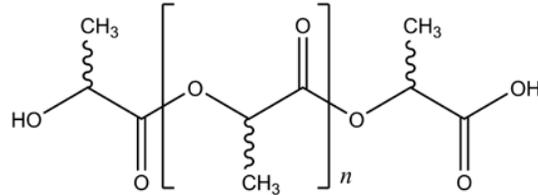


Figura 3.5. Estructura del PLA

Como resultado, el O=C-H está asignado a la longitud de onda de 2997 cm^{-1} . El estiramiento del hidroxilo (-OH) presenta una banda de absorción a 3571 cm^{-1} , la cual es una apertura de la banda de absorción siendo una característica de un ácido carboxílico (COOH). El estiramiento del -OH en el ácido carboxílico es menor que el estiramiento de un alcohol (3300 cm^{-1}) debido al inusual enlace del hidrógeno en un ácido carboxílico. Las vibraciones de éstos grupos funcionales correspondientes al C=O y al -OH pueden ser encontradas en 1225 cm^{-1} y 1047 cm^{-1} , respectivamente. Sin embargo, se puede presentar un empalme de las longitudes de onda lo que puede ocasionar una dificultad en la caracterización.

3.2.2. Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas del PLA son determinadas usualmente mediante DSC, TGA, y DMA. La cristalinidad y las propiedades térmicas del PLA dependen de su peso molecular, las condiciones de polimerización, el historial térmico, la pureza óptica, etc. Ha sido reportado que el PLLA y el PDLA son polímeros semicristalinos con punto de fusión de 180 °C aproximadamente, mientras que el copolímero PDLLA es un material amorfo con una temperatura

de transición de solamente 50-57 °C. La T_g y la T_m del PLA incrementa en relación con el M_n sin importar si el tipo de estereoisómero es L ó D.

Tabla 3.1. Número de onda en espectroscopía infrarrojo correspondiente al tipo de enlace y grupo funcional del PLA.

Asignación	Número de onda (cm^{-1})
-OH estiramiento (libre)	3100
-CH- estiramiento	2997 (asimétrico), 2946 (simétrico), 2877
-C=O estiramiento de carbonilo	1748
-CH ₃ dobléz	1456
-CH- deformación incluyendo doblezes simétrico y asimétrico	1382, 1365
-C=O dobléz	1225
-C-O- estiramiento	1194, 1130, 1093
-OH dobléz	1047
-CH ₃ oscilaciones	956, 921
-C-C- estiramiento	926, 868

La información sobre la T_g es muy importante, ya que cuando la temperatura está por debajo de la T_g los movimientos moleculares a gran escala no son posibles debido a que el material está “congelado”, mientras que por encima de la T_g los movimientos moleculares del PLA pueden llevarse a cabo, permitiendo que el material sea blando o huloso. El PLA con una baja T_g no es aconsejable para contener agua caliente ya que éste se puede deformar. La T_g del PLA es dependiente tanto del peso molecular como de la pureza óptica del polímero.

Los aspectos térmicos son importantes en relación con los efectos en las propiedades del PLA. Las propiedades térmicas y la cristalinidad del PLA están interrelacionadas. El PLA puede experimentar una degradación severa cuando

alcanza temperaturas $>200^{\circ}\text{C}$; esto involucra la generación de láctido y gases de óxidos.

3.2.2.1. Transiciones térmicas y cristalización del PLA.

Los estereoisómeros L ó D del PLA ocurren naturalmente como productos de la actividad de los microorganismos. Las formas típicas de D y L con bajo peso molecular de PLA pueden formar cristales cuando se mezclan.

El PLLA es un polímero semicristalino con una temperatura de cristalización (T_c) de 180°C y una cristalinidad de hasta el 70%. Puede ser procesado mediante moldeo por inyección y extrusión. Este tipo de PLA muestra una degradación más lenta debida a su cristalinidad. El PLA semicristalino tiene una viscosidad de cizalla alta, sin embargo, la viscosidad disminuye conforme se aumenta la temperatura.

Se ha encontrado que la descomposición térmica del PLA es dependiente de varios factores entre los que se encuentran el peso molecular, la cristalinidad, la pureza óptica, la temperatura, el pH, la presencia de grupos carboxilo e hidroxilo en los extremos de las cadenas, la permeabilidad al agua y los aditivos que actúan catalíticamente (los cuales incluyen enzimas, bacterias o rellenos inorgánicos). La temperatura de descomposición del PLA está normalmente en el intervalo de $230\text{-}260^{\circ}\text{C}$. Por lo tanto, es considerado como apto para aplicaciones a temperatura ambiente. El PLA es raramente utilizado a temperaturas elevadas, por ejemplo, a la temperatura de ebullición del agua, porque el PLA tiende a perder sus propiedades estructurales a temperaturas $>60^{\circ}\text{C}$.

En general, la relación entre la T_g y el peso molecular puede ser representada mediante la ecuación de Flory-Fox, como se describe a continuación:

$$T_g = T_g^{\infty} - \frac{K}{M_n} \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde T_g^∞ es la T_g en un peso molecular infinito, K es la constante que representa el exceso de volumen libre de los grupos terminales de las cadenas de polímero, y M_n es el peso molecular promedio. Los valores de T_g^∞ y K para el PLA se encuentran en el rango de 57-58°C y $(5.5-7.3) \times 10^4$, como ha sido reportado en la literatura (Lee T. 2013).

3.2.3. Propiedades mecánicas del PLA

Las propiedades mecánicas del PLA comercial pueden ser variadas, desde blando, elástico o duro, dependiendo de diferentes parámetros como cristalinidad, estructura del polímero, peso molecular, formulación del material (mezclas, plastificantes, compósitos, etc.) y su orientación.

El PLA, es originalmente un material frágil con poca resistencia al impacto y elongación al quiebre. Sin embargo, su resistencia a la tensión y su módulo elástico (E') son comparables con las del PET. Existen muchos métodos de modificación del PLA empleados para mejorar sus propiedades mecánicas, especialmente su tenacidad.

3.2.3.1. Efecto de la cristalinidad y el peso molecular en sus propiedades mecánicas

Desde un punto de vista de la relación estructura-propiedad, la cristalinidad es una característica importante que afecta las propiedades mecánicas del PLA. La presencia de estereoisómeros L ó D en el PLA afecta la cristalinidad y su arreglo estructural, lo que lleva a una variación en sus propiedades mecánicas. El PLA con mayor cristalinidad posee mejores propiedades mecánicas. Además, el PLA con mayor peso molecular posee mayores propiedades mecánicas que el mismo PLA pero con peso molecular menor.

Al mezclar PLA con un relleno, el PLA puede conservar sus propiedades individuales y el compósito final puede ser extremadamente atractivo y barato para obtener nuevos materiales. Para desarrollar compósitos de PLA,

generalmente se utilizan extrusores de un husillo o de husillo doble, y se pueden considerar diferentes factores para obtener los compósitos adecuados con propiedades útiles.

3.2.4. Propiedades Reológicas

La reología es definida como la ciencia que estudia la deformación y el flujo de un fluido. Las propiedades reológicas son una propiedad importante en los polímeros en estado fundido; ya que relaciona la viscosidad del polímero con la temperatura y el esfuerzo de corte, lo que consecuentemente está ligado a la procesabilidad.

La mayoría de los polímeros fundidos son clasificados como fluidos pseudoplásticos, por lo cual, a altas velocidades de corte las cadenas del polímero se orientan y el número de enredos entre las cadenas disminuye. Este fenómeno ayuda a las cadenas del polímero a pasar más fácil entre ellas en cavidades angostas durante el procesamiento del polímero.

La viscosidad también disminuye a temperaturas elevadas debido a la alta energía cinética de las moléculas. Los reómetros rotacionales son los equipos mayormente empleados para realizar análisis a bajas velocidades de corte en el rango de 0.001 a $\sim 100 \text{ s}^{-1}$. Estos instrumentos normalmente consisten en una geometría de cono y plato; el diseño del ángulo del cono puede mantener el esfuerzo de corte durante el análisis.

El PLA es empleado en muchos objetos elaborados mediante procesos térmicos, tales como moldeo por inyección y extrusión. Por lo que, las propiedades reológicas, especialmente su viscosidad de cizalla, tienen un importante efecto en los procesos térmicos de moldeo. En consecuencia, el estudio de las propiedades reológicas del PLA es crucial para alcanzar el entendimiento de la procesabilidad de los materiales compósitos de PLA.

Las propiedades reológicas en estado fundido del PLA tienen un efecto muy profundo en las condiciones de la etapa de procesamiento. En general, la viscosidad en estado fundido de un PLA con alto peso molecular se encuentra en el orden de $500-1000 \text{ Pa s}^{-1}$ a velocidades de corte de $10-50 \text{ s}^{-1}$. Este grado

de polímero equivale a un peso molecular (M_w) de $\sim 100 \text{ kg mol}^{-1}$ que puede ser procesado por extrusión a las mismas condiciones que un PLA con $\sim 300 \text{ kg mol}^{-1}$.

El PLA con alto peso molecular se comporta como un fluido pseudoplástico, no-newtoniano, mientras que un PLA con bajo peso molecular ($\sim 40 \text{ kg mol}^{-1}$) muestra un comportamiento Newtoniano a velocidades de corte típicas como las que se encuentran en el proceso de extrusión. Bajo condiciones de procesamiento idénticas, el PLA semicristalino tiende a poseer mayor viscosidad de cizalla que el PLA amorfo. Además, mientras se incrementa la velocidad de corte, la viscosidad en estado fundido del PLA se reduce considerablemente.

Las cadenas del PLA semicristalino se arreglan en un patrón organizado, lo que provee de fuerzas intermoleculares mayores y una resistencia grande al flujo. Las interacciones entre las cadenas de PLA a temperaturas altas se debilitan, debido a la alta amplitud vibracional de las moléculas del PLA, lo que las transforma a un fluido suave. Además, la velocidad de corte afecta fuertemente la viscosidad del PLA en estado fundido.

3.3. Nanocompuestos de PLA

En el campo de estudio de productos y procesos ambientalmente amigables, el PLA representa la mejor opción como sustituto de los polímeros provenientes del petróleo en términos de biodegradabilidad, biocompatibilidad y propiedades mecánicas. Inicialmente, la mayoría de las aplicaciones del PLA se empleaban sin ninguna modificación de sus propiedades.

Interesantemente, debido a su potencial reemplazo de polímeros convencionales, el PLA es visto como una fuente valiosa con aplicaciones específicas adicionales tanto en medicina, empaques de alimentos, electrónica, entre otras. Sin embargo, para dichas aplicaciones, el PLA sufre de desventajas tales como baja resistencia térmica y pobre cristalinidad, por lo que se han requerido distintas propiedades específicas (retardador de flama, características conductoras, protector UV, antibacteriales, propiedades barrera, etc.) para

ampliar sus aplicaciones. Por lo tanto, la adición de nanorellenos representa una forma exitosa de extender o mejorar las propiedades del PLA.

Se ha estudiado ampliamente la adición de varios tipos de nanorellenos para mejorar las propiedades específicas del PLA tales como nanopartículas (Odent *et al.*, 2013; Xiu *et al.*, 2014), nanofibras (Brzeziń *et al.*, 2014; Purnama *et al.*, 2014) o nanoláminas.

Xiu *et al.* (2014) emplearon nanopartículas hidrofílicas de sílice para controlar la morfología de las fases y así aumentar la tenacidad del copolímero PLA/PU (ácido poliláctico mezclado con poliuretano) como resultado del auto ensamblaje de las nanopartículas de sílice. Lo anterior sin afectar la resistencia al impacto ni su módulo (ver Fig. 3.6). También Odent *et al.* (2013) fabricaron un copoliéster de PLA/PCL con nanopartículas de sílice obteniendo un material con al menos 15 veces su resistencia.

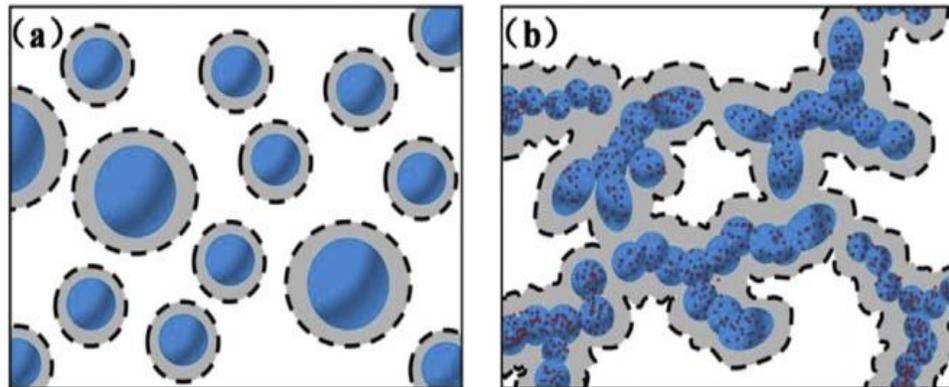


Figura 3.6. Representación esquemática del mecanismo de deformación del (a) PLA/PU sin nanopartículas de SiO_2 y del (b) PLA/PU con nanopartículas de SiO_2

Por otro lado, Huang *et al.* (2016) desarrollaron recubrimientos de PLA con dióxido de titanio con el objetivo de obtener propiedades antimicrobianas. Ellos probaron que dichos recubrimientos mostraron un bajo crecimiento de

Listeria monocytogenes, aunque recomendaron mayores estudios para que pudiera funcionar en aplicaciones comerciales.

Otro tipo de rellenos ampliamente empleados han sido partículas nanométricas con forma geométrica de cilindros o fibras. Los nanotubos de carbono son un ejemplo de partículas en forma de cilindros que han sido adicionados al PLA para incrementar las propiedades termomecánicas. Brzeziń *et al.* (2014) publicaron una recopilación del estado del arte disponible en la literatura sobre los métodos de dispersión de los nanotubos de carbono con el fin de unirlos covalentemente a la matriz de PLA y así mejorar la resistencia térmica y la hidrólisis.

Por otro lado, Purnama P. *et al.* (2014) estudiaron la adición de nanofibras de celulosa incrementando el módulo de Young 2.7 GPa del nanocompósito debido a un efecto simultaneo de las nanofibras de celulosa y su interacción estereoselectiva combinando PLLA y PDLA.

Por último, los rellenos en forma de láminas en escala nanométrica usados como refuerzo en el PLA también han sido ampliamente estudiados. La incorporación de nanoláminas de arcilla en el PLA ha ayudado a superar las limitaciones del PLA con respecto a la resistencia mecánica y las propiedades barrera a los gases.

El concepto de utilizar las arcillas como refuerzo de los polímeros salió a la luz después de lo encontrado por los investigadores de Toyota en el año 1990. Ellos encontraron un incremento dramático en la resistencia a la tensión de poliamida al adicionar una arcilla en una fracción de peso pequeña. Continuando con esto, otros investigadores han usado varias técnicas en el desarrollo de nanocompósitos considerando como refuerzo las arcillas con un tratamiento orgánico apropiado.

Las nanopartículas inorgánicas, cuando son dispersadas en un sistema polimérico aumentan las propiedades térmicas, mecánicas y físicas, y ayudan a mantener el desempeño de estos productos. Sin embargo, las partículas de naturaleza hidrofílica poseen una alta energía en la superficie, pero necesitan ser tratadas con un surfactante para aumentar la dispersión de ella a través de la

matriz polimérica. Se han empleado varios surfactantes en la superficie de la nanopartícula para reducir la energía superficial y así evitar su aglomeración, así como mejorar la compatibilidad de la nanoarcilla en la matriz polimérica.

En este sentido, se han reportado estudios empleando distintos tipos de arcillas organomodificadas tales como la Cloisita 15A, Dellita 43B y Cloisita 30B, entre otras (Araujo A. *et al.*, 2014). La arcilla que ha mostrado una notable mejora en las propiedades mecánicas del PLA es la Cloisita30B como lo reporta Razavi *et al.* (2016) en un estudio comparativo entre varias arcillas describieron que esta arcilla presentaba un mayor aumento en las propiedades mecánicas y un incremento en la viscosidad del PLA como consecuencia de interacciones por puentes de hidrógeno entre los grupos carbonilo del PLA y los hidroxilo de la Cloisita 30B como se ilustra en la Fig. 3.7.

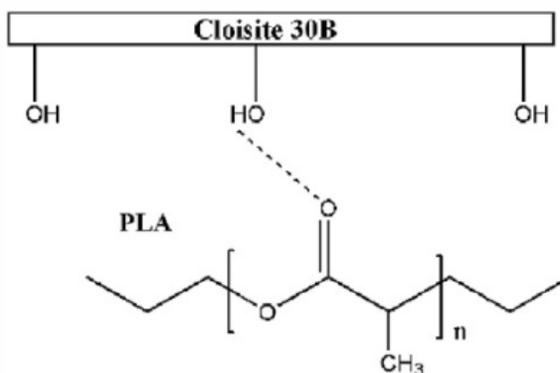


Figura 3.7. Interacciones entre el PLA y la Cloisita30B propuestas por Razavi M. et al. (2016).

Además, se ha reportado en PLA reforzado con nanoláminas de arcilla, incrementos de hasta 208% en la elongación al quiebre (Sun-Mou *et al.*, 2014); aumentos en la temperatura de descomposición térmica respecto al PLA sin relleno (Mansa *et al.*, 2015), incrementos de hasta 5 veces la resistencia a la tensión, y hasta 3 veces mayor el módulo de Young (Ayana *et al.*, 2014), y una

disminución en la permeabilidad al O₂ de hasta 600% (Ebadi-Dehaghani *et al.*, 2015).

Sin embargo, aunque las propiedades del PLA han sido modificadas con la adición de distintos nanorellenos, las características con respecto al peso molecular del PLA con el que cada estudio se llevó a cabo fueron muy diferentes, ya que además de que existen comercialmente distintos tipos de PLA, las condiciones de procesamiento de los nanocompuestos influyen en el peso molecular final por efectos térmicos y mecánicos. Por lo anterior, es de suma importancia discernir la posible influencia del peso molecular en las propiedades finales de los nanocompuestos de PLA.

Isitman N. *et al.* (2012) emplearon el mismo PLA para estudiar el rol de la geometría de la partícula que actuaba como retardador de flama de PLA cargado con dietilfosfinato de aluminio. Para ese propósito utilizaron una variedad de nanopartículas de sílice, nanofibras de haloisita y nanoláminas de montmorillonita. Ellos encontraron que los nanorellenos provocaban un incremento en la retardación de flama en el siguiente orden: nanofibras<nanopartículas<nanoláminas. Lo anterior concuerda con el área superficial efectiva de cada nanorelleno. Aunque ellos estudiaron los efectos del tipo de geometría en la retardancia de flama del PLA, no se realizó ninguna caracterización sobre el peso molecular del PLA original, ni sus nanocompuestos.

3.3.1. Cloisita 30B

Las arcillas, son un mineral abundante en la naturaleza, y tiene un rango amplio de aplicaciones desde domésticas hasta ingenieriles. Las arcillas son de naturaleza hidrofílica y absorben la humedad de la atmosfera. Usualmente contiene entre un 10 y un 15% de humedad. Además exhibe plasticidad cuando está húmeda y se vuelve firme cuando está completamente seca. Ocurren cambios físicos y químicos permanentes cuando se encuentra a temperaturas

altas, lo cual lo convierte en un material cerámico muy útil. Esta propiedad especial de las arcillas es muy útil en varias aplicaciones como la construcción.

Las arcillas minerales son gránulos a nivel microscópico. Existen distintos tipos de arcillas, tales como la kanolita, verniculita, espectita y montmorillonita (MMT) (Fig. 3.8), entre otras.

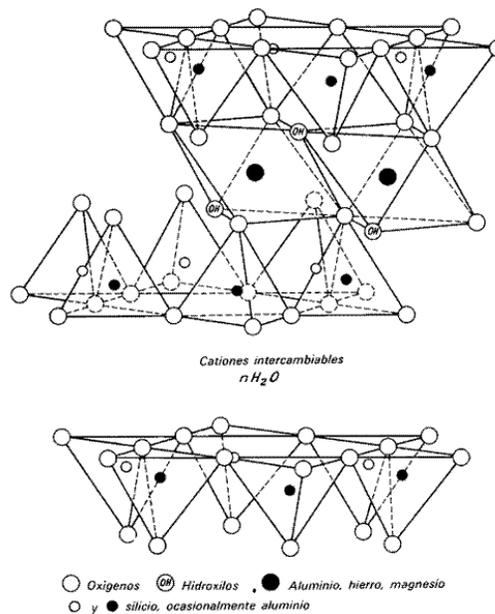


Figura 3.8. Estructura de la Montmorillonita

Las siguientes características en las arcillas son importantes para su dispersión dentro de la matriz polimérica:

1. La habilidad de las láminas de silicato para dispersarse como láminas individuales.
2. La afinidad química superficial de intercambiar iones con cationes orgánicos e inorgánicos.

Las láminas de silicato en la MMT poseen características antes mencionadas. Estas dos características están interrelacionadas y proveen la posibilidad de ser usadas como rellenos a nivel nanométrico dentro de una matriz polimérica y mejorar sus propiedades mecánicas, físicas y térmicas. Dependiendo del nivel de dispersión de la arcilla, se pueden formar tres tipos de

compósitos: los microcompósitos, nanocompósitos intercalados, nanocompósitos intermedios o nanocompósitos exfoliados. La Fig. 3.9 ilustra los microcompósitos, nanocompósitos intercalados y nanocompósitos exfoliados. A partir de estos, se definen los siguientes.

- En los microcompósitos las láminas de arcilla permanecen como microtactoides sin ningún cambio en el espacio interplanar en las láminas de las arcillas.
- Los nanocompósitos intercalados tienen inserción de la matriz polimérica en una forma regular. Tienen normalmente algunas capas de polímero entre sus láminas. Las propiedades de estos compósitos típicamente se asemejan a los encontrados en los materiales cerámicos.
- Los nanocompósitos exfoliados tienen láminas individuales que son separadas de forma continua dentro de la matriz polimérica y la distancia promedio depende de la cantidad de relleno empleado. Usualmente, el contenido de arcilla en un nanocomposito exfoliado es mucho menor que el de un nanocompósito intercalado.

3.3.1.1. Modificación orgánica

Básicamente, la MMT es de naturaleza hidrofílica y tiene la capacidad de intercambiar iones de Na^+ ó K^+ en su espacio interplanar. Las arcillas inorgánicas no son compatibles con la matriz orgánica de los polímeros por lo que su dispersión es difícil y siempre lleva a la formación de compósitos convencionales a nivel micro (Luo *et al.*, 2008). La arcilla permanece como mirotactoide. La modificación química en la superficie orgánica la convierte en una nanoarcilla con características hidrofóbicas, las cuales son compatibles con la matriz de polímero (Lee *et al.*, 2008). Los nanocompósitos intercalados o exfoliados pueden ser formados dependiendo del grado de modificación de la arcilla.

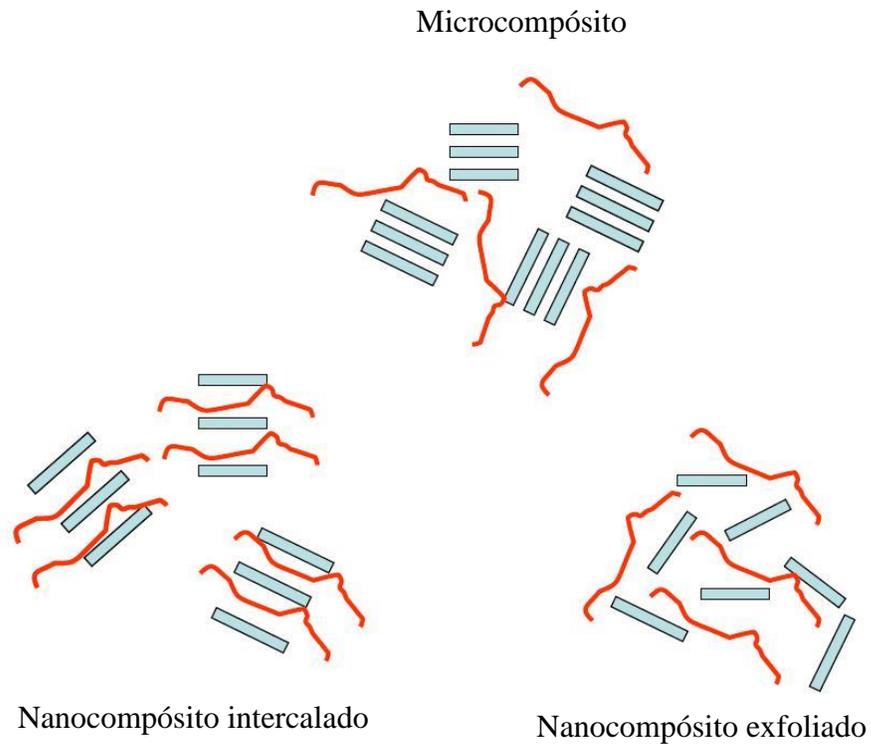


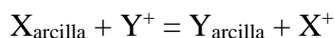
Figura 3.9. Tipos de compósitos

Las láminas de arcilla pueden ser modificadas por diferentes métodos como adsorción, intercambio iónico, injertos de compuestos orgánicos, reacciones con ácidos, polimerización y tratamientos físicos.

El intercambio iónico con un órgano ion es el método más común, el cual ayuda a dispersar las láminas de arcilla en solventes orgánicos y haciéndolos compatible con los polímeros hidrofóbicos.

3.3.1.2. Proceso de intercambio iónico

La MMT absorbe ciertos cationes que se mantienen como cationes intercambiables. Los cationes más comunes son Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ y NH_4^+ . Cuando la arcilla es puesta en solución con un electrolito dado, el intercambio iónico ocurre en los iones de la arcilla (X^+) y los del electrolito (Y^+).



Esta reacción está balanceada, y el grado de extensión de la reacción procede de izquierda a derecha dependiendo de la naturaleza de los cationes X^+ y Y^+ , y sus concentraciones relativas.

El intercambio catiónico es controlado por la difusión del ion reemplazante del ion existente en el sitio de intercambio iónico. Se considera que ocurre en dos etapas:

1. La difusión del bulto en la solución a través de las láminas individuales de las partículas aledañas.
2. La difusión dentro de la partícula.

El intercambio catiónico también depende de la capacidad de intercambio iónico (CEC) de la MMT. La CEC varía de 80 a 100 meq/100 g. Es la cantidad máxima de cationes que pueden intercambiarse con las láminas de arcilla. Las mediciones se hacen al saturar la arcilla con iones NH_4^+ y determinando la cantidad por titulación conductométrica. La CEC ayuda en la elaboración de nanocompuestos.

3.4. Degradación del PLA

Con la finalidad de entender el rol del PLA y su incorporación al medio ambiente, es importante conocer los diferentes tipos de degradación de estos materiales para relacionarlos con su tiempo de degradación y así diseñarlos para aplicaciones específicas.

Entre los mecanismos básicos de degradación del PLA se encuentran los siguientes: fotodegradación (Santonja-Blasco *et al.*, 2013; Tsuji *et al.*, 2006), degradación mecánica (Pierre *et al.*, 2014), degradación térmica (Qifeng *et al.*, 2016) degradación química (Rasselet *et al.*, 2014) y degradación mediante microorganismos (Corti *et al.*, 2002; Lucas *et al.*, 2008; Araujo *et al.*, 2014)

La fotodegradación del PLA se da mediante la acción de los rayos ultravioleta de la radiación solar de tal manera que se rompen sus enlaces fragmentándose en partículas diminutas. Todos los plásticos de uso comercial

en envasado son fotodegradables en mayor o menor grado. Este proceso se basa en que la energía de la luz ultravioleta procedente de la luz solar es mayor que la energía de unión de los enlaces moleculares de los polímeros.

Santonja-Blasco *et al.*, 2013 hicieron un comparativo entre la degradación térmica, biodegradación y fotooxidación del PLA, encontrando que los tres tipos de degradación se llevan a cabo mediante rompimiento aleatorio de las cadenas, cambiando solamente en las expresiones algebraicas que se ajustaban al decaimiento del peso molecular promedio número. Encontraron que la velocidad de reacción fue de la siguiente manera: térmica>fotodegradación>biológica.

Los polímeros biodegradables como el PLA son materiales capaces de desarrollar descomposición aeróbica o anaeróbica por acción de microorganismos tales como bacterias, hongos y algas, bajo condiciones que naturalmente ocurren en la biosfera. Son degradados por acción enzimática de los microorganismos bajo condiciones normales del medio ambiente.

Ha sido reportado que las propiedades del PLA pueden verse disminuidas al sufrir degradación a través de los distintos medios a los que se encuentra expuesto. Por lo anterior, se ha estudiado la modificación del PLA a través de compósitos obtenidos mediante una segunda fase con el fin de incrementar sus propiedades térmicas y mecánicas

Dentro de estos estudios se encuentra el realizado por Araujo *et al.* (2013), quienes estudiaron el efecto de la adición de tres montmorillonitas organomodificadas (Cloisita 15A, Cloisita 30B y Dellita 43B) en la degradación fotooxidativa, térmica y bajo la acción de microorganismos dentro de matriz de PLA. Encontrando una estabilidad térmica en el PLA al adicionar las organoarcillas, además de incrementar la velocidad de degradación al exponerse a radiación UV y microorganismos. La degradación dependió del tipo de organoarcilla. Aunque la velocidad de degradación incrementó, el mecanismo de degradación fue el mismo.

Por otro lado, Dos Santos *et al.* (2015) investigaron la preparación y las propiedades de compósitos de PLA empleando cristales de celulosa y arcilla

organofílica como relleno. Ellos incorporaron un 3% en peso de cada relleno dentro de la matriz de PLA encontrando que las partículas adicionadas, ya fuera de manera individual o combinada, tuvieron efectos de mejora en las propiedades de los compósitos finales. Los cristales de celulosa actuaron como agente generador de núcleos de cristales, lo cual se reflejó en un incremento en la cristalinidad del PLA, mientras que la arcilla organofílica promovió un incremento en la rigidez debido a las interacciones entre el PLA y el relleno.

Además, Ho *et al.* (2008) injertaron un anhídrido funcionalizado (TPO) con PLA en presencia de un compatibilizante, incrementando la elongación al quiebre y la resistencia a la tensión hasta un 2.5% de concentración de TPO ya que por encima de este porcentaje las propiedades disminuyeron. Ellos llegaron a la conclusión de que el compatibilizante era más eficiente reduciendo la tensión interfacial entre los dos polímeros inmiscibles y por lo tanto, mejorando las propiedades del compósito PLA/TPO.

Los nanocompósitos de PLA basados en arcilla, además de incrementar las propiedades del PLA, muestran una velocidad de degradación tanto fotooxidativa como microbiológica mayor (Zaidi *et al.*, 2010; Pandey *et al.*, 2005; Yasuda *et al.*, 2010). Lo antes mencionado es una ventaja empleada como estrategia medioambiental cuando el artículo fabricado con PLA posee un tiempo de vida corto.

Los nanocompósitos de PLA basados en arcillas han sido muy estudiados, ya que una pequeña cantidad de nanoarcilla incrementa notablemente las propiedades termomecánicas del PLA. Estas mejoras recaen en el grado de dispersión de las láminas de los silicatos (estructura intercalada o exfoliada) dentro de la matriz de PLA, los cuales dependen de dos factores principales: la afinidad entre el polímero-relleno y el método de preparación (Luo *et al.*, 2008; Filippi *et al.*, 2011; Perrin *et al.*, 2005; Sotirios *et al.*, 2011).

Sin embargo, uno de los principales retos en la elaboración de los nanocompósitos basados en arcillas es la obtención de una estructura altamente exfoliada.

Existen varias investigaciones que se han dedicado a la elaboración de nanocompósitos de PLA en presencia de láminas de silicatos, con el objetivo de obtener una estructura altamente exfoliada. La ruta de intercalación más empleada es la intercalación en estado fundido (Liu *et al.*, 2015; Nafaji *et al.*, 2012).

La intercalación en estado fundido del PLA con las láminas de silicatos ha sido ampliamente descrita en la literatura (Liu *et al.*, 2015; Lee *et al.*, 2008; Filippi *et al.*, 2011, Zaidi *et al.*, 2010). Ésta involucra la mezcla de las láminas de silicato por encima de la temperatura de fundido del PLA bajo un esfuerzo de corte. En este caso, las cadenas de polímero se difunden entre las láminas de los silicatos, llevando a un nanocompósito desde intercalado hasta exfoliado (dependiendo del grado de difusión del PLA en las galerías del silicato).

Zaidi *et al.* en 2010 y Nafaji *et al.* en 2012 prepararon un nanocompósito de PLA con C30B como relleno, mediante procesamiento en estado fundido, obteniendo un incremento en el espacio interplanar en la dirección d_{001} , la cual fue relacionada con el grado de exfoliación de las láminas de C30B dentro de la matriz de PLA.

Cabe señalar, que la adición de una fase externa dentro de la matriz de PLA puede modificar sus propiedades de biodegradación. Ha sido reportado que los nanocompósitos basados en arcillas incrementan la biodegradabilidad del PLA (Araujo *et al.*, 2013; Fukushima *et al.*, 2009; Tsuji *et al.*, 2006; Nieddu *et al.*, 2009, Zaidi *et al.*, 2010). A continuación se presentan trabajos relacionados a lo mencionado anteriormente: Fukushima *et al.*, en 2009 realizaron un estudio sobre la biodegradación de nanocompósitos de PLA basados en C30B, observando que la adición de la C30B incrementó la degradación del PLA, especialmente en el nanocompósito con mayor dispersión de la arcilla dentro de la matriz de PLA. Lo anterior, debido a que los grupos funcionales hidroxilo en el organomodificador de la C30B aceleran el proceso de degradación hidrolítica del PLA.

Por otra parte, Zaidi *et al.* en 2010 observaron que el PLA blanco es fuertemente degradado por irradiación gamma, mientras que el PLA/C30B es

menormente afectado, ya que la irradiación gamma promueve la distribución de las láminas de C30B en el PLA.

Los nanocompuestos basados en arcillas son comúnmente referidos como nanorrellenos basados en aluminosilicatos. Entre ellos, las láminas de silicatos como la montmorillonita y algunas sepiolitas y haloisitas han sido investigadas en la preparación de los nanocompuestos de PLA, siendo la montmorillonita C30B una de las más empleadas.

Sin embargo, en la literatura no ha sido reportado este efecto en nanocompuestos con distintos pesos moleculares. Con el fin de obtener un nanocompuesto con un tiempo de degradación controlado y con propiedades adecuadas para una aplicación específica, es importante estudiar el efecto que tiene la disminución del peso molecular en sus propiedades termomecánicas.

Después de la estructura química del PLA, la longitud de las cadenas es sin duda el parámetro molecular más importante que controla sus propiedades físicas, mecánicas y de procesamiento.

En un PLA de mayor peso molecular, hay un incremento en el número de interacciones de van der Waals que pueden inmovilizar las cadenas por enredos. Dependiendo del peso molecular y su distribución, el PLA puede existir en una variedad de formulaciones, cada una con distintas aplicaciones.

Existe claramente una relación entre el peso molecular y sus propiedades mecánicas que son de gran importancia (Fig. 3.10). Además, las terminaciones de cadena pueden ser activadas más rápido que los segmentos de cadena. Por lo anterior, el parámetro más utilizado es el peso molecular promedio número (M_n), ya que está relacionado con las propiedades del PLA que se generan a través del movimiento de las cadenas.

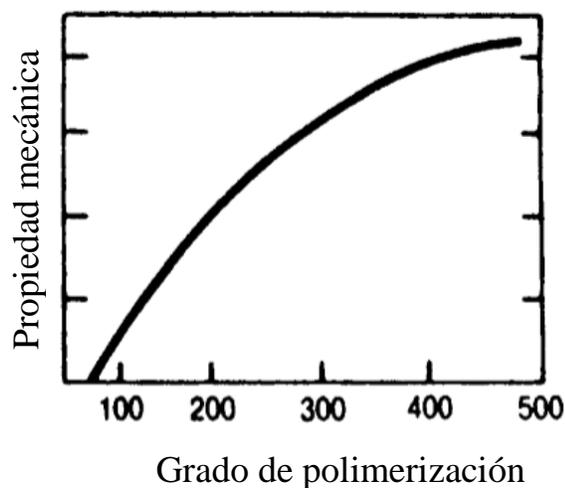


Figura 3.10. Relación cualitativa simple entre la propiedad mecánica y el grado de polimerización de los polímeros

Aunque ha sido reconocida la importancia del peso molecular y la distribución de pesos moleculares en el desempeño mecánico, establecer correlaciones cuantitativas entre estos parámetros ha sido un esfuerzo difícil.

Adicionalmente, las propiedades mecánicas están controladas por un gran número de factores externos. Algunas de estas variables, como la orientación de las cadenas, las propiedades cristalinas y la morfología, no son independientes al cambio del peso molecular y pueden afectar los demás parámetros. Los efectos específicos del peso molecular pueden ser determinados sólo si las demás variables se mantienen constantes o si son cuantificadas.

La dependencia de la viscosidad a bajas cizallas con el peso molecular del PLA ha sido ampliamente estudiada, habiéndose observado que cumple con la relación de Mark-Howink. La anchura de la distribución de pesos moleculares también influye notablemente sobre las propiedades de flujo de un determinado polímero.

Los plásticos se encuentran sometidos a diferentes estados de carga en sus distintas aplicaciones, por lo que la selección del material adecuado para cada una de ellas se basa, entre otras consideraciones, en sus propiedades

mecánicas. Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen fundamentalmente de su composición, estructura y condiciones del procesado. Asimismo, existe otro factor que influyen en dichas propiedades: la temperatura.

El objetivo de este trabajo fué estudiar las propiedades termomecánicas del nanocompósito PLA/C30B al reducir su peso molecular cuando es sometido a condiciones de intemperismo acelerado (CIA).

3.3.1. Degradación fotooxidativa

Muchos materiales son fotosensibles. La energía de los fotones puede crear estados inestables de las moléculas. La energía transferida puede lograrse mediante fotoionización, luminescencia, fluorescencia y radiación térmica. En ocasiones, la resistencia de un material puede ser afectada por impurezas que están presentes en los productos terminados.

En otros casos, las estructuras moleculares fotosensibles pueden ser agregadas intencionalmente (por ejemplo, adición simple o copolimerización) dentro de la matriz polimérica para inducir la degradación macromolecular fotooxidativamente iniciada (ejemplo, peróxidos que pueden ser activados dependiendo de la intensidad y exposición a la luz). Esta estrategia es utilizada por los fabricantes de poliolefinas para incrementar la degradabilidad de las bolsas de plástico, empaques, etc. En la degradación abiótica, la acción de la luz es uno de los parámetros más importantes.

De acuerdo con Tsuji *et al.*, en 2006 la fotodegradación del PLA ocurre como se ilustra en la Fig. 3.11 la cual obedece a un mecanismo de degradación vía Norrish II en el grupo éster.

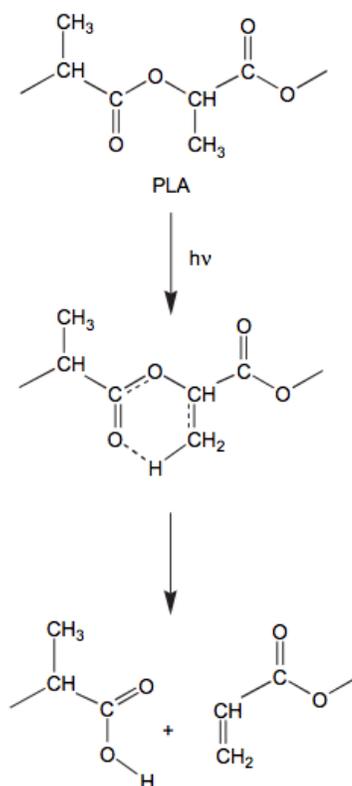


Figura 3.11. Mecanismo de fotooxidación del PLA vía Norrish II.

3.4.1. Medición de la fotodegradación

La fotodegradación es la degradación abiótica más eficiente que ocurre en el medio ambiente. Diferentes experimentos son utilizados para evaluar los efectos de exposición de un polímero a la luz del sol. Los experimentos de fotodegradación son fáciles de llevar a cabo y no son caros, además se pueden realizar bajo condiciones de intemperismo acelerado en laboratorio (ISO 4582; ASTM D5208- 01).

Son necesarias técnicas analíticas para evaluar la fotodegradación. A continuación se mencionan algunas. Se pueden hacer estimaciones del cambio de color del polímero determinando el índice de amarillamiento (ASTM D 1925, 1988). También las pruebas de tensión (fuerza, elongación al quiebre) son utilizadas para investigar los cambios mecánicos durante la degradación (ISO 527-3, ASTM D 882, 2002). La afectación del grado de cristalinidad puede ser estimado mediante difracción de Rayos X. Las propiedades térmicas como la

temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_{cc}) y la temperatura de fusión (T_m) son estimadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Ya que la radiación UV fragmenta las cadenas poliméricas, el peso molecular de los fragmentos de cadenas pueden ser evaluadas mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

Los análisis espectroscópicos: infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), fluorescencia, resonancia magnética nuclear (NMR) y espectroscopía de masa (MS), son utilizados regularmente para evaluar las modificaciones químicas en la estructura del polímero.

Las mediciones gravimétricas son utilizadas frecuentemente, pero la pérdida de peso es a veces tan insignificante, por lo que se utilizan las técnicas mencionadas anteriormente.

3.4.2. Condiciones de intemperismo acelerado

La relación entre la exposición en cámara de intemperismo acelerado y la exposición en condiciones normales de Radiación Solar, dependen de un gran número de variables incluyendo:

- La latitud geográfica del sitio de exposición (cercanas al ecuador mayor radiación UV).
- Altitud (a mayor altitud mayor radiación UV).
- Características geográficas locales, como el viento que permite el secado de las muestras o la proximidad a fuentes de humedad que promuevan la formación de gotas.
- Fortuitas variaciones año con año en el clima, que puedan causar variaciones en la degradación en sucesivos años en el mismo lugar.
- Variaciones en las estaciones del año (por ejemplo, exposiciones en invierno pueden únicamente representar 1/7 de la degradación generada en verano).
- Orientación de la muestra.

- Aislamiento de la muestra (en algunos casos, la exposición de muestras aisladas disminuyen un 50% la degradación que en muestras sin aislamiento)
- Ciclos de operación de la cámara de intemperismo (horas de UV y horas de condensación)
- Temperatura de operación de la cámara de intemperismo.

La radiación ultravioleta (UV) proveniente del sol, el agua proveniente de la lluvia y la temperatura del ambiente provocan efectos significativos de degradación en los materiales expuestos a estas condiciones.

Aunque la temperatura y la humedad son factores que influyen en la degradación de un polímero en condiciones de intemperie, la degradación del polímero se debe principalmente a la degradación ocasionada por la luz UV.

Capítulo 4.

Objetivos

4.1. Objetivo General

Estudiar las propiedades termomecánicas del nanocompuesto PLA/C30B al reducir su peso molecular cuando es sometido a condiciones de intemperismo acelerado (CIA).

4.2. Objetivos Particulares

4.2.1. Determinar la dispersión de la Cloisita 30B (C30B) en la matriz de PLA.

4.2.2. Establecer el efecto de la degradación de intemperismo acelerado en el compuesto PLA/C30B.

4.2.3. Estudiar el efecto de la C30B en la disminución del peso molecular sobre el comportamiento termomecánico del compuesto PLA/C30B.

Justificación

La manipulación del peso molecular es uno de los factores más importantes en el diseño de productos de PLA con tiempo de degradación controlado en los distintos ambientes naturales. Aunque la reducción del peso molecular resulta en un decremento en el tiempo de degradación del PLA, esta reducción también disminuye sus propiedades termomecánicas. Una solución ampliamente estudiada para evitar el decaimiento de las propiedades termomecánicas, ha sido el incorporar una montmorillonita organomodificada (C30B) como refuerzo. Ha sido reportado en la literatura que el nanocompósito de PLA/C30B presenta mayores propiedades térmicas y mecánicas. Sin embargo, el efecto que tiene el decaimiento del peso molecular del PLA en las propiedades termomecánicas de dichos nanocompuestos, no ha sido reportado.

Este estudio tiene la finalidad estudiar las propiedades termomecánicas del nanocompósito PLA/C30B al reducir su peso molecular cuando es sometido a condiciones de intemperismo acelerado (CIA).

Hipótesis

Las propiedades termomecánicas del nanocomposito PLA/C30B serán superiores al PLA blanco después de ser sometidos al mismo tiempo de exposición a condiciones intemperismo acelerado.

Capítulo 5.

Metodología

5.1. Materiales.

El PLA 2002D (grado semicristalino) fue suministrado por NatureWorks LLC. Además, se realizaron pruebas preliminares con PLA D4060 (grado amorfo), las cuales se presentan en el Anexo 1. El PLA fue almacenado en un lugar seco, frío y en ausencia de luz antes del procesamiento. La montmorillonita (MMT) organomodificada, producida por Rockwood Additives, del tipo C30B fue utilizada como relleno. De acuerdo con el fabricante, la C30B fue obtenida a partir de la modificación de la MMT con una sal cuaternaria de amonio. La principal característica provista por el fabricante de la C30B utilizada se muestra en la Fig. 5.1.

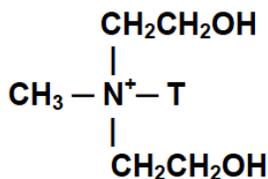


Figura 5.1. Sal cuaternaria de amonio utilizada como modificación de la MMT natural.

5.1.1. Obtención de nanocompósitos en matriz de PLA con 5% de C30B exfoliada.

Las mezclas de PLA semicristalino fueron llevadas a cabo con un 5% peso/peso de C30B en un extrusor de un husillo (Brabander Plasticorder DDRV752 con un radio L/D de 25:1, y un diámetro de 19 mm en el barrel). Las mezclas se condujeron con un programa de temperatura de 150 °C en la alimentación e incrementándose hasta una temperatura de 180 °C en el dado. Los materiales fueron mezclados a una velocidad de 20 rpm. Las mezclas fueron molidas en un molino de cuchillas para posteriormente ser introducidos en una

segunda etapa de extrusión bajo las mismas condiciones de extrusión de la etapa 1, con el objetivo de exfoliar la C30B y ser dispersada en la nanoescala.

El blanco de proceso (PLA/B) fue preparado utilizando el mismo procesamiento de los nanocompositos pero sin la adición de la C30B. Las mezclas se llevaron a cabo con un programa de temperaturas de acuerdo a la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Programa de temperaturas en extrusora (°C)

	Alimentación	Compresión	Dosificación	Dado
PLA	150	160	170	180

5.1.2. Elaboración de probetas y películas.

Para la caracterización mediante DRX se prepararon películas de 17 cm x 17 cm con espesores entre 0.08 y 0.29 mm tomando 5 g del material molido para someterse a fundido y compresión en una prensa de platos calientes a una temperatura de 200 °C durante 20 min y a una presión de 0.5 toneladas durante 1 min, seguido de enfriamiento y usando hojas de teflón entre las placas para facilitar el desmoldado.

En la elaboración de probetas de flexión se utilizó el material molido proveniente de la salida de la segunda etapa de extrusión para llevarse posteriormente a moldeo por inyección mediante una inyectora Negri Bossi V 55-200 con las siguientes condiciones:

Temperatura del molde: 60 °C

Tabla 5.2. Programa de temperaturas en inyectora (°C)

Zona	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Boquilla
Temperatura (°C)	200	210	220	220

5.2. Degradación en Cámara de Intemperismo Acelerado.

Se plantearon tiempos de exposición 0, 176 y 360 h bajo condiciones de ciclo 1 de acuerdo a la norma ASTM G154, para obtener materiales con distintos pesos moleculares. Las condiciones del ciclo 1 fueron las siguientes: lámpara UVA-340, radiación típica de $0.77 \text{ W/m}^2/\text{nm}$, a una longitud de onda 260-400 nm con pico máximo de intensidad en 340 nm, con tiempo de 8 h UV a una temperatura dentro de la cámara de $60 (\pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$; seguida de un periodo de condensación de 4 h a una temperatura dentro de la cámara de $50 (\pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$. La Fig. 5.2 muestra el espectro de la distribución de la lámpara UVA-340 comparada con la luz del sol.

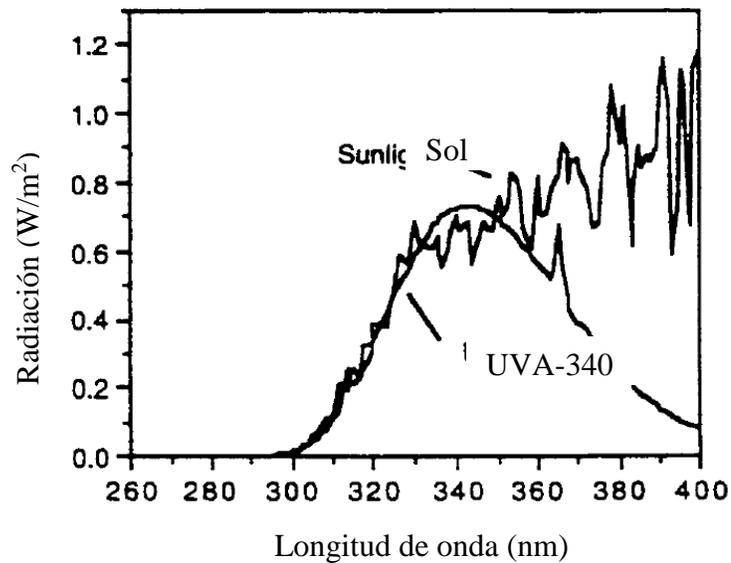


Figura 5.2. Espectro de la distribución de la lámpara UVA-340 y la luz del sol

5.3. Caracterización de polímeros.

5.3.1. Peso molecular.

La distribución de pesos moleculares y la polidispersidad del PLA así como sus blancos y nanocompuestos se determinaron mediante un cromatógrafo de permeación en gel (GPC) Agilent Technologies 1200 Infinity Series

calibrado con estándares de poliestireno, utilizando tetrahidrofurano (THF) grado cromatográfico como eluyente a un flujo promedio de 1.0 mL min^{-1} a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Las muestras se prepararon en una concentración de 1 mg mL^{-1} .

5.3.2. Análisis estructural.

El análisis estructural del PLA blanco y sus compósitos fue llevado a cabo en un difractómetro de rayos X marca PANalytical modelo X'pert PRO, usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ con una longitud de onda de 0.1541 nm operado a 40 kV y 35 mA . El barrido fue llevado a cabo con una resolución angular de 0.0084° de $2\theta = 1-10^\circ$. El espacio interlamilar de las láminas de silicatos fue calculado usando la expresión matemática de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad \text{Ec. 5.1}$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, $\text{CuK}\alpha = 0.154 \text{ nm}$, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y, θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

5.3.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Se observó la morfología mediante un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución marca JEOL modelo JEM2200FS+CS para examinar el tamaño y distribución de la arcilla dentro de la matriz polimérica. Las muestras fueron cortadas en secciones delgadas ($150-300 \text{ nm}$ espesor) utilizando la técnica de haz de iones enfocados empleando un equipo JEOL JEM-9320FIB.

5.3.3. Análisis Térmico.

5.3.3.1. Análisis Termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras se llevó a cabo en una unidad modelo SDTQ600 marca TA Instruments utilizando un flujo de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de aire. Se utilizó un rango de temperatura de 25 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Para la

realización del decaimiento del peso molecular las muestras (15 mg) fueron introducidas en un recipiente de alúmina. Las muestras fueron calentadas a una velocidad de 5, 10, 20 y 30 °C min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 550 °C.

5.3.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

El análisis de DSC fue llevado a cabo en calorímetro marca TA Instruments modelo DSC 2920. La muestra (~5 mg) fue pesada en una capsula de aluminio y sellada herméticamente. Las muestras fueron escaneadas a 10 °C min⁻¹ en un rango de temperatura de 35-250 °C. Fue usada como referencia una capsula vacía. Para cancelar el efecto del historial térmico, las muestras fueron escaneadas de nuevo después de enfriarse. La T_g (temperatura de transición vítrea), T_{cc} (temperatura de cristalización), y la T_m (temperatura de fundido) fueron obtenidas del segundo escaneo. El grado de cristalinidad (X_c) de las muestras fue calculado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$X_c (\%) = (\Delta H_m / \Delta H_m^\circ) * 100 \quad \text{Ec. 5.2}$$

Donde ΔH_m es el calor de fusión y ΔH_m° (146.0 J/g) (Molinero *et al.* 2013) es el calor de fusión para una cristalinidad del 100% de homopolímero de PLA.

5.3.3.3. Análisis Térmico Mecánico Dinámico (DTMA).

El Módulo de Almacenamiento (E') y la T_g se determinaron utilizando un analizador termomecánico dinámico modelo RSAIII de TA Instruments. Se determinó la región viscoelástica lineal (linear viscoelastic region, LVR) por medio de un análisis de barrido de deformación, el cual se llevó a cabo a 30 °C y 1 Hz de frecuencia. Las muestras en forma de probetas de flexión fueron medidas en modo de flexión a una frecuencia constante de 1 Hz como función de la temperatura, desde 30 °C hasta 90 °C a una velocidad de calentamiento de 3 °C min⁻¹ en atmósfera de aire.

5.3.4. Viscosidad en estado fundido.

Las mediciones de viscosidad se determinaron en un reómetro Anton Paar Physica MCR 501, utilizando una geometría de platos paralelos con una distancia entre platos (gap) de 1 mm. La temperatura a la cual se realizaron las mediciones fue de 180°C.

5.3.5. Espectroscopía de Infrarrojo (IR).

Los cambios debidos a la incorporación de la arcilla así como los debidos a la degradación bajo condiciones de intemperismo acelerado fueron monitoreados mediante espectroscopía de infrarrojo en modalidad ATR. El espectro IR fue obtenido mediante un espectrómetro marca Perkin Elmer modelo SpectrumGX con 4 cm^{-1} de resolución y 40 escaneos. Todos los espectros fueron obtenidos en modalidad de absorbancia en la región de 4000 a 650 cm^{-1} .

Capítulo 6.

Resultados y Discusión

6.1. Elaboración de nanocompuesto de C30B en la matriz de PLA.

El grado de dispersión de la C30B en la matriz de PLA debido al procesamiento se describió mediante DRX y MET. DRX se empleó para cuantificar el aumento del espacio interplanar de las galerías de la C30B, mientras que MET se empleó para describir la morfología de los nanocompuestos de PLA/C30B.

6.1.1. Dispersión de la arcilla.

El ángulo de incidencia 2θ fue medido en un rango de $1-10^\circ$ debido a que en este rango se encuentran los picos principales de la C30B (Sotirios *et al.*, 2011). Además, de acuerdo a Picard *et al.* (2011) los picos de difracción observados en este rango están asociados con el estado intercalado de la arcilla dentro de la matriz de PLA. Los patrones de XRD de la C30B (en forma de polvo) y nanocompuestos de PLA (en forma de películas) se muestran en la Fig. 6.1.

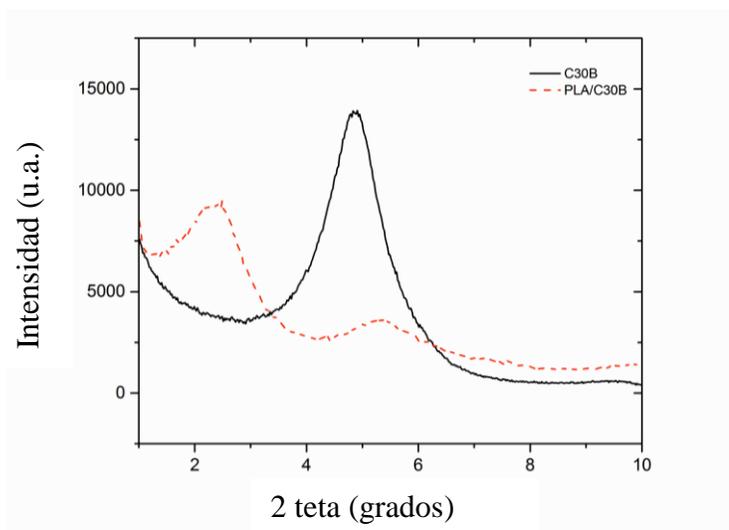


Figura 6.1. DRX de los nanocompuestos de PLA y la C30B empleada como relleno.

El patrón de difracción de la C30B exhibe un pico en un ángulo $2\theta = 4.77^\circ$, correspondiente a un espacio interplanar de 1.85 nm en la dirección d_{001} . Estos resultados son similares a los encontrados por Paul *et al.* en 2005, en su estudio encontraron un espacio interplanar de la C30B de 1.82 nm, correspondiente a un ángulo $2\theta = 4.85$. Como referencia, la MMT natural tiene un espacio interplanar menor de 1.2 nm sin la modificación orgánica (Perrin *et al.*, 2005).

La modificación orgánica de la arcilla genera un incremento en el espacio interplanar debido a la presencia del modificador orgánico intercalado entre las láminas individuales de MMT.

En los nanocompuestos de PLA, la adición de la C30B produjo un desplazamiento del pico de difracción a un ángulo menor (2.5) comparado con la C30B original (4.77). Esto es atribuido a la fuerte interacción y miscibilidad entre el PLA y el organomodificador de la C30B, la cual es originada de los puentes de hidrógeno entre los grupos funcionales del PLA y los grupos hidroxilo del organomodificador de la C30B, como se explica en la sección 6.2.2. Miscibilidad entre el PLA y la C30B.

Estudios similares de compósitos polímero/arcilla indican que las fuertes interacciones de tipo polar fueron favorecidas en los híbridos exfoliados vía intercalación de polímero (McLauchlin y Thomas, 2009; Lee *et al.*, 2008; Herrera, *et al.*, 2009). Las cadenas de PLA fueron insertadas entre las galerías de la C30B incrementando su espacio interplanar en la dirección d_{001} a 4.06 nm. Sin embargo, se observó un segundo pico de difracción en ángulos mayores (5.2°). De acuerdo a Najafi *et al.* (2011), el segundo pico de difracción puede ser el resultado del colapso de las galerías en el plano d_{002} debido a la degradación del componente orgánico de la arcilla. Este incremento en el espacio interplanar está asociado a un estado exfoliado en la C30B, y por consiguiente, a la obtención de compósitos de PLA/C30B en la nanoescala.

6.1.2. Morfología de los nanocompuestos

En análisis de MET puede ser usado para complementar los resultados de DRX al mostrar la dispersión de la C30B en la nanoescala. En la Fig. 6.2 se muestran las micrografías de los nanocompuestos de PLA. Las líneas negras corresponden a la sección paralela de las láminas de arcilla y el espacio entre dos líneas adyacentes es el espacio interplanar.

Se pudo observar que las galerías de arcilla fueron separadas en láminas apiladas de menor tamaño debido a la fuerza de corte aplicada durante la extrusión e inyección. Se observaron partículas, las cuales consistieron en láminas alineadas en el rango nanométrico, con espesores empezando desde 1.29 nm (Fig. 6.2a) e incrementándose hasta 11.76 nm (Fig. 6.2d), correspondiendo a una sola lámina de arcilla hasta ocho láminas apiladas de arcilla.

También se observaron partículas de tres y cuatro láminas apiladas en la Fig. 6.2b,c. De acuerdo con Mróz, *et al.* (2013), la combinación de un polímero con la C30B en la nanoescala resulta en una mejora en las propiedades mecánicas en comparación con los polímeros puros o los compósitos convencionales. La sección 6.4.1 describe los cambios en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de PLA.

A través de las condiciones de procesamiento, fue posible obtener nanocompuestos con una estructura parcialmente exfoliada de la arcilla dentro de la matriz del PLA debido a que las galerías de la arcilla fueron fracturadas mediante la aplicación de esfuerzos de corte durante los procesos de extrusión e inyección.

6.2. Degradación por intemperismo acelerado del PLA blanco y nanocompuesto

La degradación mediante intemperismo acelerado del PLA blanco y nanocompuesto se describió mediante las técnicas de GPC, FTIR y DRX.

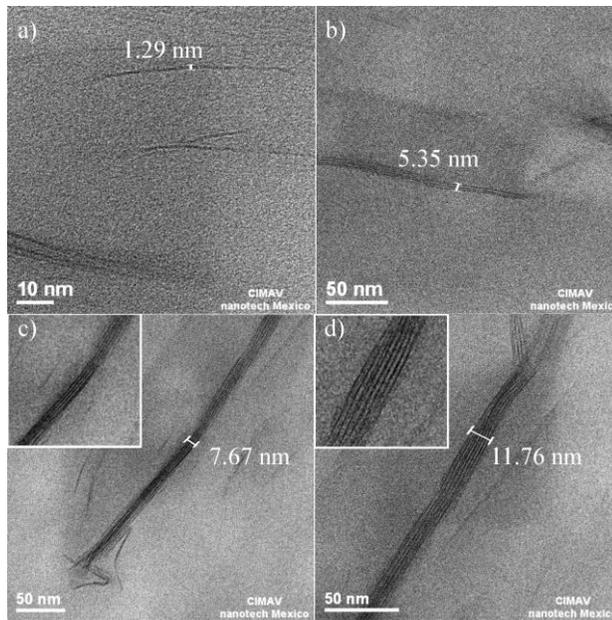


Figura 6.2. Micrografías MET de (a) lámina individual; (b) tres láminas apiladas; (c) cuatro láminas apiladas; y (d) ocho láminas apiladas, de C30B.

6.2.1. Decaimiento del peso molecular por intemperismo acelerado.

El peso molecular en los polímeros es una propiedad importante, ya que está relacionada con las propiedades mecánicas y térmicas de los polímeros. Se habla de un peso molecular promedio ya que el tamaño de las cadenas de un polímero puede ser muy variado.

El peso molecular de los polímeros se puede estudiar mediante tres parámetros bien conocidos: el peso molecular promedio peso (M_w), el peso molecular promedio número (M_n) y el índice de polidispersidad (M_w/M_n). El PLA es susceptible a degradación térmica durante su procesamiento en estado fundido revelando una disminución en el peso molecular, llegando esta degradación en el peso molecular promedio número (M_n) de entre un 20 hasta un 80% (Degee *et al.*, 1997).

Por lo tanto, fue necesario elucidar el efecto de la degradación térmica durante el procesamiento de los compósitos, específicamente durante el mezclado de la arcilla en la matriz del PLA mediante extrusión y el moldeo de

las probetas de flexión por inyección, en la distribución de pesos moleculares (MWD).

Con el fin de estudiar el efecto de la C30B en la matriz de PLA, fue necesario analizar el M_n , el M_w y el M_w/M_n para un mejor entendimiento de los cambios en estos pesos durante su procesamiento. Por lo tanto, el análisis de GPC fue llevado a cabo en todas las muestras antes y después (Tabla 6.1) del intemperismo acelerado.

Se puede observar en la Tabla 6.1 que el PLA sin la C30B (PLA/B) mostró degradación del 64% en el M_n durante el procesamiento; así como una degradación del 68% en el M_n del PLA nanocompuesto con la C30B.

De acuerdo Mróz *et al.* (2013) los nanoaditivos introducidos en los polímeros pueden simultáneamente modificar su velocidad y el mecanismo de degradación. Dependiendo de la estructura química de los aditivos y su posible interacción con los polímeros, su presencia en los compósitos pueden llevar a un incremento o decremento de su estabilidad térmica.

Tabla 6.1. Peso molecular de las muestras degradadas mediante intemperismo acelerado.

Muestra	Exposición (h)	M_n (kg·mol ⁻¹)	M_w (kg·mol ⁻¹)	M_w/M_n
PLA/Original	-	136.0	329.0	2.42
	0	49.0	125.0	2.55
PLA/B	176	33.1	74.3	2.25
	360	16.4	33.3	2.03
PLA/C30B	0	43.5	99.0	2.28
	176	31.9	69.7	2.19
	360	11.3	22.8	1.73

En este estudio, se pudo observar que la disminución del M_n tanto en el blanco como en el nanocompósito se llevó a cabo durante el procesamiento, además de observarse una degradación significativa al exponerse a condiciones de intemperismo acelerado. La degradación del M_n y M_w debido al

procesamiento fue considerada como base para establecer el decaimiento del peso molecular en el PLA bajo condiciones de intemperismo acelerado.

Por otra parte, el índice de polidispersidad (M_w/M_n) mostró un cambio mínimo con valores entre 2.42 y 2.77. Esto sugiere fuertemente que el rompimiento de cadenas ocurre de manera aleatoria en las macromoléculas de PLA bajo condiciones termooxidativas y de esfuerzo de corte provenientes de la extrusión y el moldeo por inyección.

La Fig. 6.3 muestra el cambio del MWD en su forma normalizada de los pellets originales del PLA, los nanocompósitos y sus blancos, obtenida mediante GPC después de diferentes tiempos de exposición a intemperismo acelerado. Se pudo observar que la elución cromatográfica de los materiales se desplazó hacia tiempos de retención mayores conforme se incrementó el tiempo de exposición a intemperismo acelerado, indicando una reducción en el tamaño de las cadenas del PLA en los materiales de estudio.

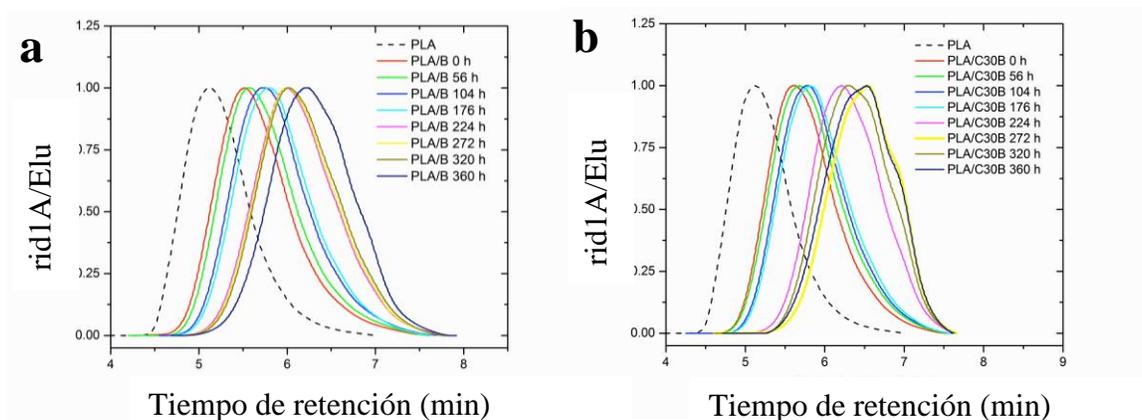


Figura 6.3. MWD de (a) PLA/B; y (d) PLA/C30B a diferentes tiempos de exposición a intemperismo acelerado.

Además, se observó una disminución sistemática del peso molecular conforme se incrementó el tiempo de exposición (desde 0 hasta 360 h) en todas las muestras sometidas a intemperismo acelerado. Se presentan los resultados

del decaimiento del M_n y M_w , así como los porcentajes de degradación (Tabla 6.2 y Fig. 6.4), con el fin de hacer un comparativo para cada material.

Tabla 6.2. Porcentajes de degradación de M_n and M_w en condiciones de intemperismo acelerado.

Muestra	Exposición (h)	% Degradación M_n	% Degradación M_w
PLA/B	0	-	-
	176	33	41
	360	67	73
PLA/C30B	0	-	-
	176	27	30
	360	74	77

Se observó un mayor decremento en M_w que en M_n el cual está asociado con una reducción del índice de polidispersidad en el PLA en los nanocompuestos, indicando que cadenas cortas (con peso molecular pequeño) se rompen con mayor facilidad, mientras que las cadenas largas (con peso molecular grande) requieren mayor energía para romperse. Este efecto fue más pronunciado en los nanocompuestos que en el PLA sin la C30B.

La Fig. 6.5 ilustra la disminución del índice de polidispersidad (M_w/M_n) en el PLA/B y PLA/C30B conforme fue incrementado el tiempo de exposición a condiciones de intemperismo acelerado.

El índice de polidispersidad en los nanocompuestos de PLA disminuye gradualmente hasta un valor de $M_w/M_n = 1.24$. Esta disminución en el índice de polidispersidad de los nanocompuestos de PLA es explicada debido a la combinación de los efectos de hidrólisis (periodo de condensación) y la fotodegradación (periodo de exposición a radiación UV) a las que fueron sometidos los materiales durante las condiciones de intemperismo acelerado, las cuales producen un rompimiento en la cadena principal del polímero debidas a una protonación, seguida por el rompimiento del grupo funcional éster.

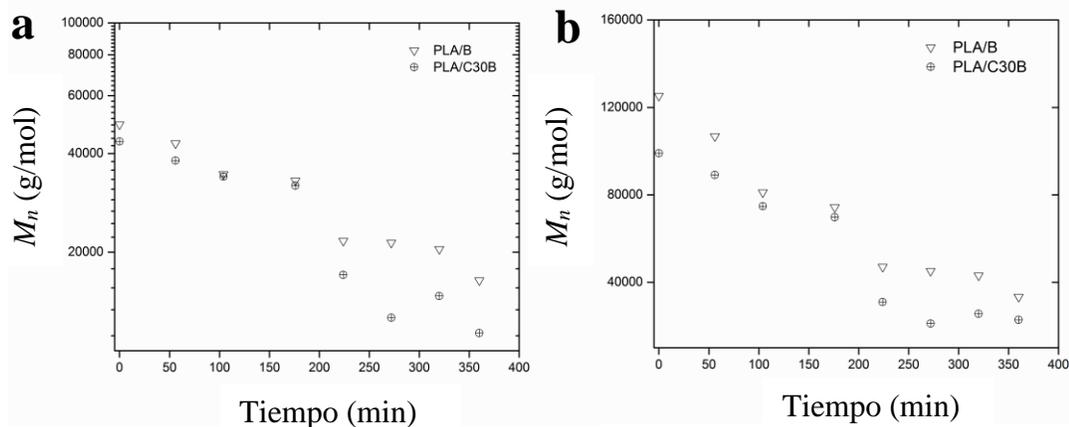


Figura 6.4. Disminución de (a) M_n y (b) M_w en PLA/B y PLA/C30B conforme se aumentó el tiempo de exposición a intemperismo acelerado.

El menor M_n se encontró en un rango de 33.7 a 33.3 kg mol⁻¹ para las muestras de PLA/B en el mayor tiempo de exposición (360 h). Aunque existen varios estudios sobre el mecanismo de fotodegradación del PLA, no se ha encontrado aún un mecanismo definitivo de degradación (Sakai *et al.*, 2001; Yasuda *et al.*, 2010).

6.2.2. Ajuste del decaimiento del peso molecular.

En un decaimiento exponencial, una cantidad está sujeta a un decaimiento si éste disminuye su velocidad de manera proporcional a un valor común. Con el fin de predecir el M_n cuando el PLA es expuesto a condiciones de intemperismo acelerado, fue necesario establecer una relación entre las horas de exposición a intemperismo acelerado en comparación con la disminución del peso molecular.

Por lo tanto, se estableció un ajuste de primer orden para esta relación. La Fig. 6.6 muestra el ajuste experimental de los datos de los materiales estudiados. Estudios anteriores han descrito la degradación del PLA como una reacción de rompimiento de cadenas aleatorio (Tsuji *et al.*, 2006; Santonja-Blasco *et al.*, 2013), la cual es asociada con un decaimiento de primer orden. En este trabajo,

se estudió un decaimiento del M_n de primer orden bajo condiciones de intemperismo acelerado.

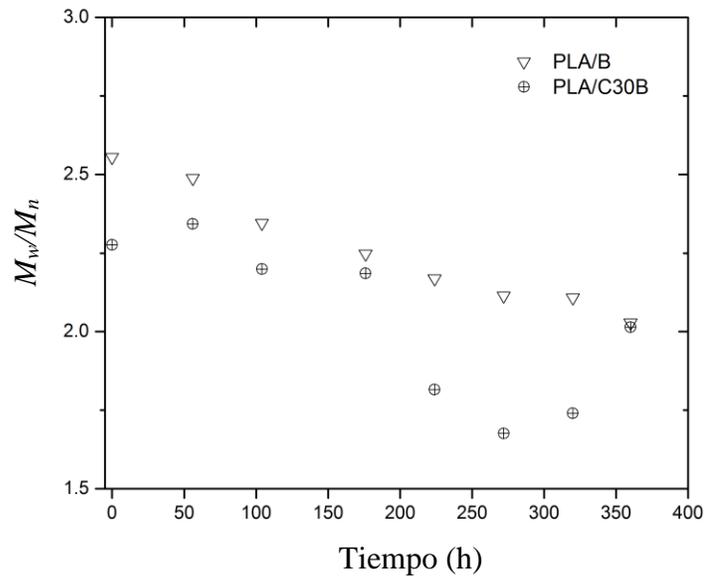


Figura 6.5. Índice de polidispersidad de PLA/B y PLA/C30B conforme se aumentó el tiempo de exposición a intemperismo acelerado.

El coeficiente de correlación (R^2) del modelo de ajuste de primer orden fue de 0.9550 y 0.9284 para el PLA/B y PLA/C30B, respectivamente. La C30B mejoró el proceso de degradación en los nanocompositos de PLA. Este efecto puede ser atribuido a la adición de la C30B debido a las interacciones y miscibilidad entre el PLA y la C30B.

Por lo tanto, cuando la radiación UV es absorbida por la C30B, esta promueve una generación de radicales libres en la sección de la C30B que fue modificada orgánicamente. El mismo efecto de degradación en compósitos de polietileno (PE) en presencia de MMT fue encontrado en previos estudios (Kumnayaka *et al.* 2010).

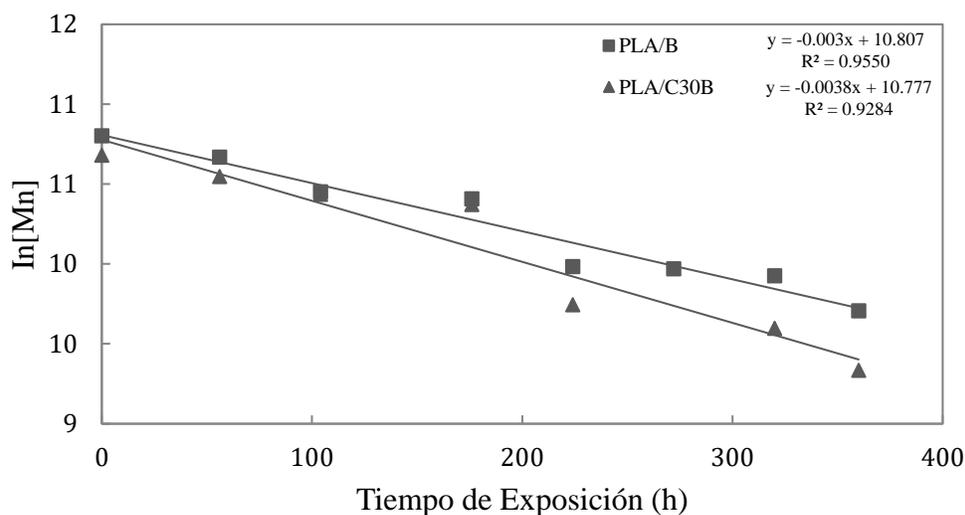


Figura 6.6. Decaimiento de primer orden del M_n de PLA/B y PLA/C30B.

De acuerdo a Kummayaka *et al.* (2010), la MMT actúa como catalizador en la reacción de fotooxidación. Ellos observaron una disminución del peso molecular de los nanocompuestos de PE/MMT que fue atribuida a la reacción de rompimiento de cadenas durante la fotooxidación. Adicionalmente, Zaidi *et al.* (2013) mostraron que la velocidad de fotooxidación del PLA fue incrementada en la presencia de la C30B. También, el mismo efecto de degradación de la MMT en matriz de PLA fue observado por Araujo *et al.* (2014).

6.2.3. Correlación entre condiciones de intemperismo acelerado y condiciones naturales de intemperismo.

Para este estudio, se seleccionó la zona geográfica correspondiente a lo establecido por la norma ASTM D5272 (Outdoor exposure testing of photodegradable plastics), con características similares a lo encontrado en el Estado de Chihuahua, México. Se seleccionó la radiación anual acumulada en zona desértica de acuerdo a la Tabla 6.3.

Puesto que la radiación solar está conformada de la siguiente forma (Tabla 6.4).

Para fines generales, se tomó el 1% del total de la radiación solar anual, que representa el porcentaje de radiación UV a una longitud de onda de 340 nm del espectro total de radiación solar, es decir:

$$\begin{array}{l} \text{Radiación UV Anual} \\ (\text{MJ m}^{-2}) \end{array} = \text{Radiación Solar Total} \times 1\% \times 1000(\text{kJ/MJ}) \quad \text{Ec. 6.1}$$

Por lo que,

$$\text{Radiación UV Anual} = 3463 (\text{kJ m}^{-2}) \quad \text{Ec. 6.2}$$

Con el valor obtenido se determinó la cantidad de radiación por cada hora luz (considerando 12 horas luz), teniendo un valor de 0.79 kJ/m² h. Por otra parte, de acuerdo a las especificaciones de la lámpara en la cámara de intemperismo acelerado, se emiten 2.77 kJ/m² por hora. Es decir, la lámpara emite 3.5 veces más radiación que el sol en una hora.

De acuerdo con las constantes de velocidad obtenidas de la ecuación de la recta del ajuste de primer orden en intemperismo acelerado en el PLA/B (0.003) y PLA/C30B (0.0038), se determinó el tiempo necesario para que el PLA se degradara completamente, es decir, el M_n fuera igual a 0, de acuerdo con la cinética de primer orden:

$$\ln M_{n,t} = \ln M_{n,0} + kt \quad \text{Ec. 6.3}$$

En condiciones naturales, tardaría 3.5 veces más de tiempo. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla 6.5.

Tabla 6.3. Promedio mensual de la radiación Solar-Ultravioleta (ASTM D5272)

Mes	Radiación promedio solar
	(MJ/m ² , 295-385) Clima Desértico
Enero	16.4
Febrero	19.4
Marzo	28.5
Abril	36.4
Mayo	41.3
Junio	40.4
Julio	39.1
Agosto	37.2
Septiembre	30.9
Octubre	24.5
Noviembre	17.8
Diciembre	14.5
Anual	346.3

Tabla 6.4. Espectro global de irradiación (condensado de la tabla 4 de la publicación CIE No. 85 – 1989)

Región	Longitud de Onda (nm)	Porcentaje (%)
UV	300 – 320	0.4
	320 – 360	2.6
	360 – 400	3.9
Visible	400 – 800	55.4
Infrarroja	800 – 2400	37.8

Tabla 6.5. Peso molecular de las muestras degradadas mediante intemperismo acelerado.

Muestra	M_n ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Tiempo en CIA (meses)	Tiempo en CIN (meses)
PLA/Original	136.0	5.5	38
PLA/B	49.0	5.0	35
	33.1	4.8	34
	16.4	4.5	31
PLA/C30B	43.5	3.9	27
	31.9	3.8	26
	11.3	3.4	24

Con los pesos moleculares obtenidos mediante CIA se obtuvieron tiempos de degradación desde 8% hasta 17% en el PLA/B y de 28% hasta 38% en el PLA/C30B, con respecto al PLA original. Mientras que en condiciones naturales se redujo el tiempo de degradación 18% en el PLA/B y 37% en el PLA/C30B, ambos con el menor M_n .

6.2.4. Miscibilidad entre el PLA y la C30B

6.2.4.1. Espectroscopia Infrarrojo (FTIR).

Algunos estudios han reportado que la miscibilidad de las mezclas de polímeros pueden ser evaluadas apropiadamente al monitorear los cambios en la frecuencia vibracional del carbonilo a 1760 cm^{-1} (Orozco *et al.*, 2009) y el grupo hidroxilo a $3760\text{-}3010\text{ cm}^{-1}$ (Dehghani-Sanij *et al.*, 2008).

Como resultado de la exfoliación parcial de la C30B en la matriz de PLA para formar compósitos PLA/C30B en la nanoescala, se sugirió que las interacciones mediante puentes de hidrógeno intermoleculares pueden existir en los nanocompósitos (Ver Fig. 6.14). Para confirmar esto, se realizó análisis ATR-FTIR del PLA/B y el PLA/C30B a tres tiempos de exposición (0,176 y 360 h) de intemperismo acelerado.

En la Fig. 6.7a, se muestra el espectro FTIR del nanocomposito de PLA con 5% en peso de carga de C30B (PLA/C30B), y el blanco (PLA/B) a 0 h de exposición a intemperismo acelerado.

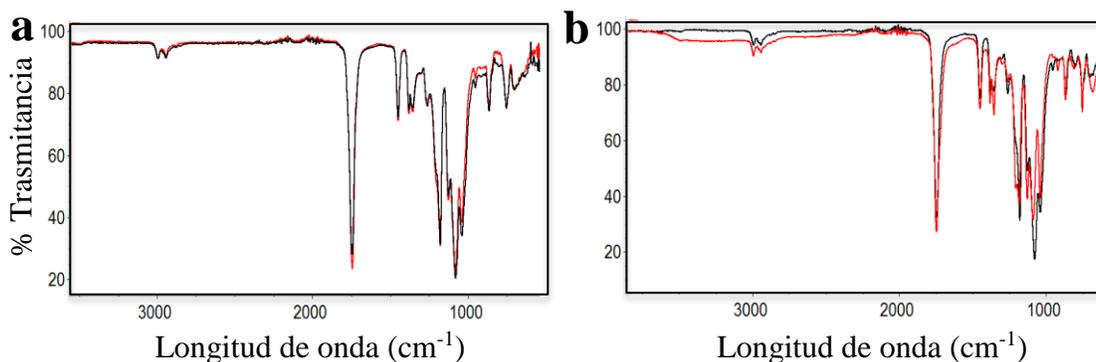


Figura 6.7. Espectro IR de (a) PLA/B - línea negra y PLA/C30B – línea roja (0 h de exposición a intemperismo acelerado) y; (b) PLA/B – línea negra y PLA/C30B – línea roja (360 h de exposición a intemperismo acelerado).

El espectro de ambos a 0 h de exposición a intemperismo acelerado mostró dos bandas de absorción asociadas al $-CH_3$ a $2994.9-2942\text{ cm}^{-1}$. También, se observó que las frecuencias vibracionales relacionadas al $-C=O$ a 1747.6 cm^{-1} y al $-O-C=O$ a $1176.8-1079.4\text{ cm}^{-1}$ se mostraron en ambos PLA/B y PLA/C30B, los cuales son los picos principales de los enlaces en los ésteres.

Una comparación entre el PLA/B y el PLA/C30B a 176 y 360 h de exposición se llevó a cabo para identificar la fuente del mejoramiento en E' (descrita en la sección 6.4). El espectro IR del PLA/B y el PLA/C30B a 176 h de exposición no se muestra aquí ya que es similar al espectro del PLA/B a 0h. Sin embargo, el espectro ATR-FTIR de ambos a 360 h se muestra en la Fig. 6.7b.

Se encontró la presencia de un pico del grupo hidroxilo a una banda de absorción ($3600-3050\text{ cm}^{-1}$) en PLA/C30B a 360 h de exposición, lo cual es una de las principales características de la formación de puentes de hidrógeno. De

acuerdo a Orozco *et al.* (2009), la banda ancha en el intervalo de 3760-3010 cm^{-1} indica el grupo hidroxilo unido mediante puentes de hidrógeno en el almidón. Lo anterior indica que el grupo hidroxilo en el organomodificador del C30B está involucrado en la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares con la matriz de PLA. Sin embargo, ya que la cantidad de C30B es solo un 5% en el PLA/C30B, y que solamente un tercio de la masa total de la C30B corresponde a la cantidad del organomodificador, la frecuencia vibracional del estiramiento -OH es muy débil.

También se observó un ensanchamiento del pico carbonilo a 1745 cm^{-1} . En un estudio realizado por Mohanty *et al.*, en 2015, un polímero semicristalino con un -C=O a 1747 cm^{-1} fue mezclado con otro polímero semicristalino de ácido polihidroxibutírico (PHB) con -C=O de 1714 cm^{-1} . La interacción débil entre el grupo carbonilo y los átomos de hidrógeno de las dos matrices mediante puentes de hidrógeno llevó a una mezcla miscible, que resultó en un pico sobrepuesto de -C=O en el espectro FTIR del PLA/C30B. La frecuencia vibracional de -C=O puede ser atribuida a la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares.

El PLA tiene tres grupos funcionales principales: carboxilo, hidroxilo y acilo. Por otro lado, el modificador orgánico de la C30B posee grupos hidroxilo que interactúan con el grupo funcional hidroxilo localizado en una terminación de cadena del PLA y el grupo hidroxilo proveniente del ácido carboxílico localizado en el otro extremo de cadena del PLA por medio de puentes de hidrógeno, como se muestra en la Fig. 6.8. Conforme el M_n es reducido, más grupos carboxilo e hidroxilo de PLA se forman durante el rompimiento de cadenas debidas al intemperismo acelerado, lo que significa que se generan mayores sitios de interacción entre el PLA y el organomodificador de la C30B.

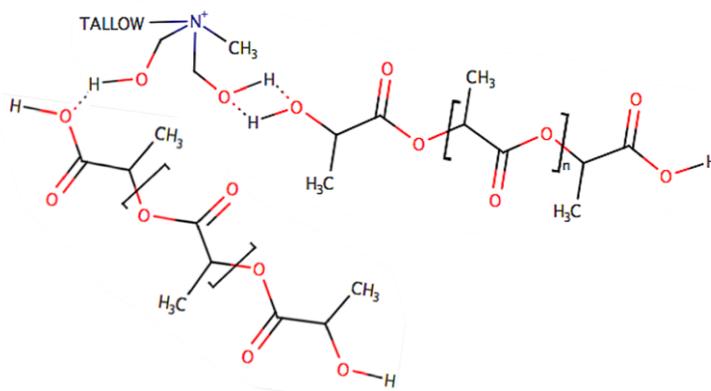


Figura 6.8. Interacciones sugeridas entre el organomodificador de la C30B y el PLA.

6.3. Efecto del intemperismo acelerado en las propiedades térmicas del PLA

El efecto del intemperismo acelerado en las propiedades térmicas del PLA se caracterizó mediante TGA, DSC y DRX.

6.3.1. Propiedades térmicas

El comportamiento térmico de los nanocompuestos fue descrito mediante un cambio en las propiedades térmicas del PLA/C30B comparado con el PLA/B debido a las interacciones arcilla-polímero. Este cambio en las propiedades térmicas fue relacionado con una reducción del peso molecular de los materiales estudiados.

6.3.1.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Cervantes-Uc *et al.*, en 2007 mostraron que el componente orgánico de la C30B comienza a degradarse en temperaturas ca. 180°C bajo ambientes no oxidativos, y además ocurre una degradación significativa por encima de esta temperatura. Estas temperaturas pueden ser fácilmente excedidas durante el procesamiento en estado fundido del PLA. Por lo tanto, es de suma importancia estudiar la estabilidad térmica del componente orgánico de la C30B durante el procesamiento de los nanocompuestos. La Fig. 6.9 muestra el análisis termogravimétrico de la C30B.

Para observar la pérdida del peso molecular del organomodificador durante el procesamiento de los nanocompuestos, se llevó a cabo una curva termogravimétrica (TG) desde 30 hasta 800 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹. Se aplicaron dos tratamientos térmicos a la C30B, el primero a 180°C durante 10 min seguido de otra isoterma a 220°C durante 2 min, los cuales corresponden al proceso de mezclado por extrusión seguido por el moldeo por inyección.

Los resultados mostraron que la pérdida de peso del organomodificador fue despreciable (2.52%). Es decir, que el contenido del organomodificador de la C30B (aproximadamente una tercera parte del total de la masa de la C30B) permanece disponible para permitir las interacciones con el PLA.

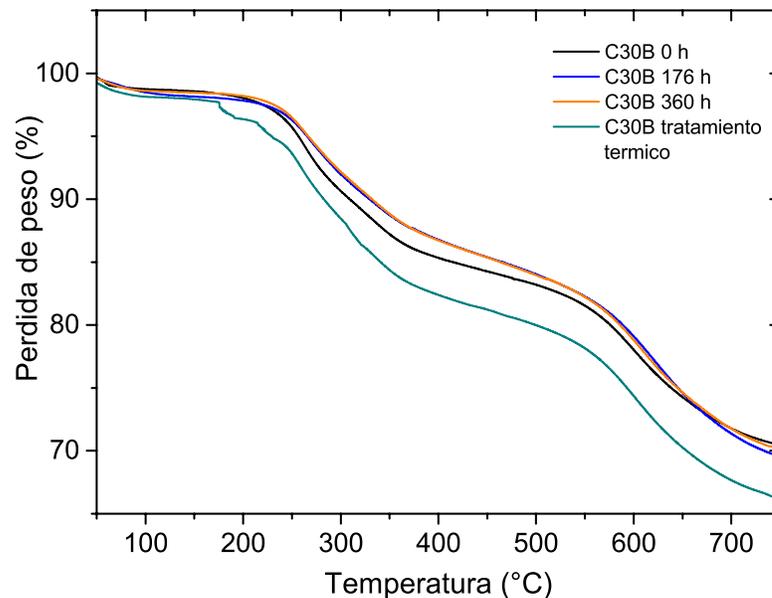


Figura 6.9. TGA de C30B a tres tiempos de exposición a intemperismo acelerado y tratamientos térmicos durante el procesamiento

Además, la C30B sola fue sometida a los mismos tiempos de exposición (0, 176 y 360 h) de intemperismo acelerado que el blanco y los nanocompuestos para observar una posible degradación del organomodificador durante el

intemperismo acelerado. Sin embargo, el contenido del organomodificador restante en los tiempos de exposición a intemperismo acelerado fue del 30%.

Además, la degradación inicial de la C30B ocurre cerca de los 180 °C y la pérdida de peso ocurrió en dos etapas a 180 °C y a 400°C. De acuerdo con Filippi *et al.* (2011), el primer evento de pérdida de peso es debido a la degradación del organomodificador sin confinar que no formó parte de las reacciones de intercambio iónico durante la síntesis además de atribuir la presencia de este organomodificador sin confinar al mal lavado durante su manufactura.

La curva de pérdida de peso muestra la pérdida de masa del PLA/B (M_n en kg mol^{-1} de 0 h = 49.04, 176 h = 33.06, 360 h = 16.40) en la Fig. 6.10a y PLA/C30B (M_n en kg mol^{-1} de 0 h = 43.49, 176 h = 31.90, 360 h = 11.32) en la Fig. 6.10b debida a la degradación térmica a una velocidad de calentamiento constante.

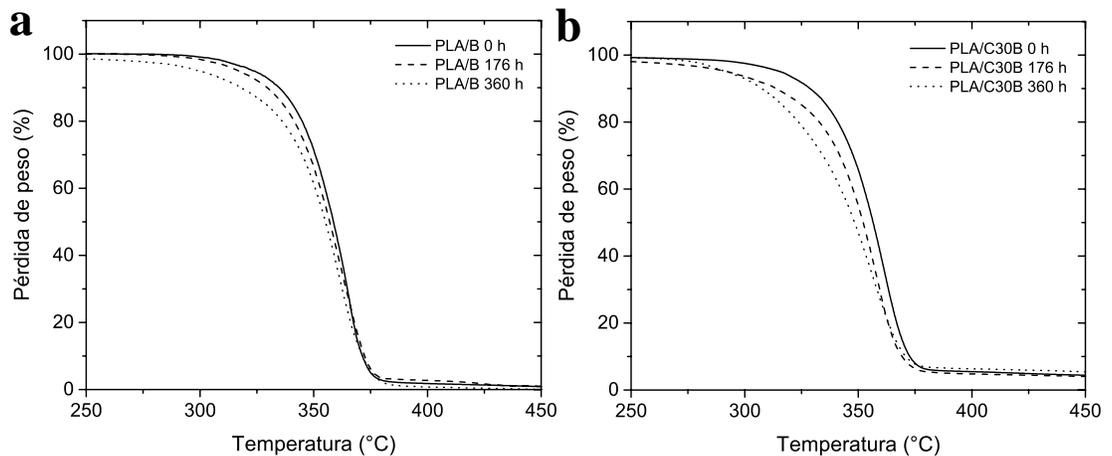


Figura 6.10. Análisis termogravimétrico de (a) PLA/B (M_n en kg mol^{-1} de 0 h = 49.04, 176 h = 33.06, 360 h = 16.40) y (b) PLA/C30B (M_n en kg mol^{-1} de 0 h = 43.49, 176 h = 31.90, 360 h = 11.32)

Como puede observarse en la gráfica, el proceso de descomposición comienza a aproximadamente 300 °C, mostrando un decaimiento de la masa de una forma rápida conforme la temperatura se incrementó hasta 400 °C para todas

las muestras. También se pudo observar que la descomposición del PLA ocasionó un desplazamiento de la curva con forma sigmoïdal hacia menores temperaturas en una pérdida de peso de aproximadamente 40% tanto en el PLA/B como en el PLA/C30B. Esto puede ser atribuido al tamaño de las cadenas.

El PLA con el menor valor de M_n mostró un decaimiento del peso de forma más pronunciada en temperaturas de aproximadamente 280 a 350 °C. La degradación de las cadenas de PLA comienza cuando los enlaces covalentes entre los átomos comienzan a romperse. Por lo tanto, el M_n disminuyó debido al rompimiento de las cadenas de PLA hasta su transformación en CO₂ y agua (Khankrua *et al.*, 2014). También se observó (Fig. 6.9b) un residuo a ca. 95% de pérdida de peso, lo que corresponde a la cantidad (5% peso del residuo) de la C30B usada como relleno para obtener los nanocompósitos. Sin embargo, aún cuando se presentó una deformación en la curva de TGA, la temperatura a la cual las muestras fueron completamente degradadas fue la misma para el PLA/B y el PLA/C30B incluso cuando tenían diferente M_n .

Los datos de las temperaturas de descomposición desde T_{10%} hasta T_{90%} se muestran en la Tabla 6.6. T_{10%} en el PLA/C30B disminuyó 6 °C en comparación con el PLA/B, ambos con el mayor M_n (sin exposición a intemperismo acelerado). Esto significa que la degradación térmica de los nanocompósitos del PLA comienza primero que aquellos obtenidos con el mismo procesamiento pero sin la adición de la C30B. De manera similar, el PLA/C30B con el menor M_n mostró una disminución de 21 °C en T_{10%} en comparación con el mismo material pero con el M_n más alto. Esto indica que el rompimiento de cadenas en los nanocompósitos de PLA con cadenas más pequeñas comienza primero que en los nanocompósitos con cadenas más grandes.

Además, se observó que T_{90%} en el PLA/B mostró una pequeña diferencia de 1 °C en las muestras con el M_n más alto, medio y más bajo. Este comportamiento se asemeja a lo encontrado en la T_{90%} en el PLA/C30B con una variación de 3 °C en los diferentes M_n . La resistencia de la matriz de PLA a la

degradación térmica en atmosfera de aire no fue mejorada con la presencia de la C30B en comparación con el blanco. Este efecto también fue reportado por Pandey *et al.* (2005), quienes mostraron que la degradación del PLA se llevó a cabo incluso en la presencia de un antioxidante.

Tabla 6.6. Temperaturas de descomposición en pérdidas de peso de 10 al 90%.

Pérdida de peso (%)	PLA/B (Temperatura °C)			PLA/C30B (Temperatura °C)		
	M _n 49.04 kg mol ⁻¹	M _n 33.06 kg mol ⁻¹	M _n 16.40 kg mol ⁻¹	M _n 43.49 kg mol ⁻¹	M _n 31.90 kg mol ⁻¹	M _n 11.32 kg mol ⁻¹
10	334.81	329.57	318.05	328.77	313.80	307.60
20	344.94	341.42	336.15	340.99	332.84	323.65
30	350.69	348.06	344.94	347.77	341.89	334.43
40	355.03	352.93	350.65	352.6	347.68	342.34
50	358.70	357.01	355.18	356.55	352.16	348.42
60	361.95	360.68	359.01	360.02	355.99	353.50
70	364.81	364.22	362.51	363.31	359.45	358.23
80	367.45	367.93	366.20	366.96	363.13	363.28
90	371.42	372.38	371.42	372.72	369.33	370.93

Sin embargo, el efecto contrario fue reportado por Fukushima *et al.* (2010), quienes encontraron un efecto estabilizante significativo al mezclar el PLA con la C30B, incrementando la T_{5%} y T_{max} en comparación con su blanco.

En esta investigación se observó una degradación térmica más rápida en los nanocompuestos, la cual es atribuida a la presencia de C30B, la cual actúa como un promotor de la degradación térmica del PLA.

6.3.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fundido (T_m) del PLA/B y PLA/C30B medidas después de un segundo ciclo de calentamiento obtenidas mediante DSC se muestran en la Fig. 6.11.

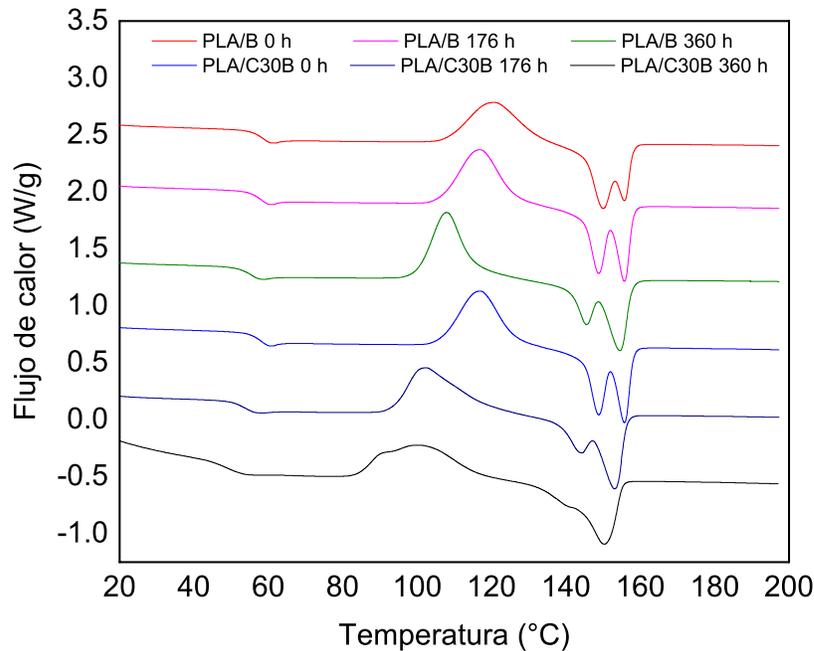


Figura 6.11. Curvas obtenidas mediante DSC de PLA/B (M_n en kg mol^{-1} de 0 h = 49.04, 176 h = 33.06, 360 h = 16.40) y PLA/C30B (M_n en kg mol^{-1} de 0 h = 43.49, 176 h = 31.90, 360 h = 11.32)

La Tabla 6.7 muestra los eventos térmicos, la entalpía de fundido (H_f) y el grado de cristalinidad (X_c) del PLA/B y el PLA/C30B con distintos M_n .

Se puede observar que la T_g en ambos PLA/B y PLA/C30B disminuye conforme el M_n disminuye. De acuerdo con Rasselet *et al.* (2014), la disminución de la T_g puede ser atribuida sin ninguna duda al rompimiento de cadenas ocurrida durante la oxidación.

Tabla 6.7. Eventos térmicos y cristalinidad del PLA blanco y nanocompuesto.

PLA/B					
M_n (kg mol ⁻¹)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J g ⁻¹)	X_c (%)
49.0	59.86	119.13	156.83	33.21	22.75
33.1	59.22	112.66	157.32	34.94	23.93
16.4	55.08	104.02	154.56	40.51	27.75
PLA/C30B					
M_n (kg mol ⁻¹)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J g ⁻¹)	X_c (%)
43.5	58.27	122.77	155.85	27.62	18.92
31.9	58.07	115.72	155.86	33.91	23.23
11.3	48.49	100.12	150.46	39.43	27.01

Ciertamente, en el caso de los polímeros lineales como el PLA, T_g y M_n están relacionados mediante la ecuación de Flory-Fox (Novikov *et al.*, 2013). Cuando la temperatura del PLA se encuentra por debajo de la T_g , los movimientos de las cadenas de PLA a grande escala no es posible, ya que el material se encuentra congelado; después de esta temperatura (durante el calentamiento), se pasa del estado vítreo al estado huloso y posteriormente, al estado fundido. La T_g disminuyó de 59.86 hasta 55.08 °C en el PLA/B; y de 58.27 hasta 48.49 °C en el PLA/C30B conforme se disminuyó el M_n .

De manera similar a la T_g , la T_m disminuyó 2 °C en el PLA/B y 5 °C en el PLA/C30B en el menor M_n . Sin embargo, la reducción del M_n no afectó notablemente la cristalización del PLA blanco, sólo un incremento de X_c (5%) fue evidenciado en el menor M_n . Además, la adición de la C30B en la matriz del PLA llevó a un incremento en la X_c (8%) en los nanocompositos con el menor M_n en comparación con el nanocompósito con el M_n mayor. Esto puede deberse a la presencia de C30B y las cadenas cortas del PLA, combinados, pueden

originar arreglos en las cadenas en la interfase orgánica-inorgánica, permitiendo la cristalización del PLA.

En el PLA semicristalino, la conformación de las cadenas en regiones cristalinas es sensible a las interacciones en la superficie. Es posible, en el caso de los nanocompuestos, que la alta superficie de interacción entre las cadenas de polímero y la superficie de la arcilla tienda a cambiar el grado de cristalinidad del PLA debido a un efecto heterogéneo de nucleación. Dos eventos de fundido en 153°C se observaron tanto para el PLA/B como para el PLA/C30B, los cuales pueden originarse en consecuencia de dos formas diferentes de cristales presentes en el PLA. El hombro se desvanece hasta casi desaparecer en el menor M_n , lo cual puede indicar que solamente prevalece una forma de cristal.

Cabe mencionar que una X_c similar se observó conforme M_n disminuyó a su valor menor tanto en el PLA blanco como el nanocompuesto. Sin embargo, T_c disminuyó 15 °C y 26 °C en el PLA/B y PLA/C30B, respectivamente. Esto indica que las cadenas más grandes de PLA requieren mayor energía cinética para romper los enlaces intermoleculares, mientras que la energía requerida para llevar a cabo la cristalización permanece sin cambio. Cuando las nanopartículas son introducidas en la matriz polimérica orgánica, el polimorfismo cristalino es inducido, brindándoles a los nanocompuestos muchas propiedades excelentes, principalmente una rápida cristalización (Sabu *et al.*, 2013).

Los resultados anteriores son soportados por aquello encontrado por Young *et al.* (2006), en su investigación de la morfología y cristalización del PLA. Ellos reportaron que conforme T_c disminuye, el tamaño del radio de la esferulita también disminuye hasta un valor de entre 20 y 160 μm a una temperatura de 110 °C y 140 °C, respectivamente.

6.3.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de difracción del PLA/B y el PLA/C30B a 0, 176 y 360 h de exposición al intemperismo acelerado se muestran en la Fig. 6.11. En ambos, PLA blanco y nanocompuesto (Fig. 6.12), el difractograma mostró un pico

intenso cerca de 16.5° y un pico pequeño localizado en 18.5° . Estos picos son características del PLA, los cuales están de acuerdo con lo reportado por dos Santos F. *et al.*, (2014) y Liu C. *et al.*, (2015).

El PLA nanocompuesto (Fig. 6.12b) mostró un pico ancho a 5.7° , lo que corresponde a la C30B. La diferencia en intensidad de cada difractograma es debido a la cristalinidad del PLA a los distintos tiempos de exposición a intemperismo acelerado.

Como se puede observar en ambos difractogramas, la intensidad del PLA/B y PLA/C30B incrementa conforme se incrementa el tiempo de exposición a intemperismo acelerado. Estos resultados están de acuerdo a aquello obtenido por DSC (sección 6.3.1.2). El rompimiento de cadenas del PLA debido al intemperismo acelerado en conjunto con las interacciones entre el PLA y el refuerzo por C30B favorecen la formación de cadenas de polímero ordenadas, y por lo tanto exhiben el desarrollo de una cristalinidad mejorada, y por lo tanto un incremento en X_c (%).

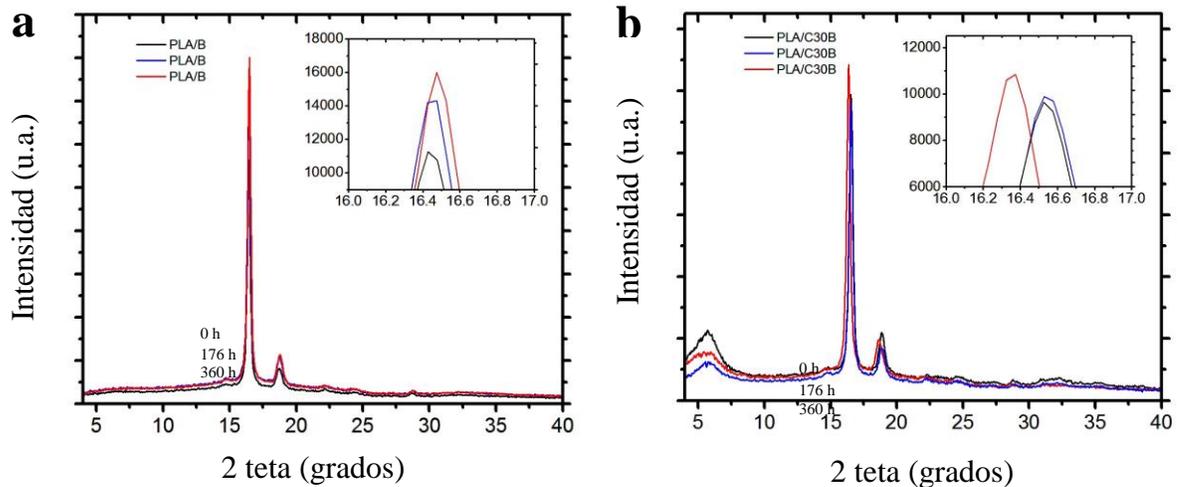


Figura 6.12. XRD de (a) PLA/B (M_n en kg mol^{-1} de 0 h =49.0, 176 h =33.1 y 360 h =16.4) y; (b) PLA/C30B (M_n en kg mol^{-1} de 0 h =43.5, 176 h =31.9 y 360 h =11.3).

6.4. Efecto del intemperismo acelerado en las propiedades mecánicas del PLA.

Como un elemento esencial en las aplicaciones de polímeros biodegradables es el desarrollo de propiedades físicas y mecánicas mejoradas sin dejar a un lado la velocidad de degradación de dichos polímeros. La velocidad de degradación está gobernada por diferentes factores como la naturaleza del polímero, las condiciones ambientales, y el peso molecular. Por ejemplo, el peso molecular tiene una correlación directa con la velocidad de degradación. Por lo tanto, el diseño de productos biodegradables con las mejores propiedades mecánicas y el menor M_n es imperativo para asegurar una degradación a corto plazo.

6.4.1. Análisis Dinámico Termomecánico (DTMA)

Antes de analizar las propiedades viscoelásticas del PLA/B y PLA/C30B mediante un barrido de temperatura, se llevó a cabo un barrido de tensión en cada muestra para determinar la región viscoelástica lineal (RVL). En esta región, E' se mantiene constante incluso cuando el porcentaje de deformación ($\% \varepsilon$) aumenta.

En la Fig. 6.13 se muestra un ejemplo del barrido de tensión en una de las muestras. Se encontró que una deformación del 0.1% aplicada en la muestra fue apropiado. Todas las muestras fueron analizadas de la misma forma para corroborar que la deformación fuera admisible para ellas.

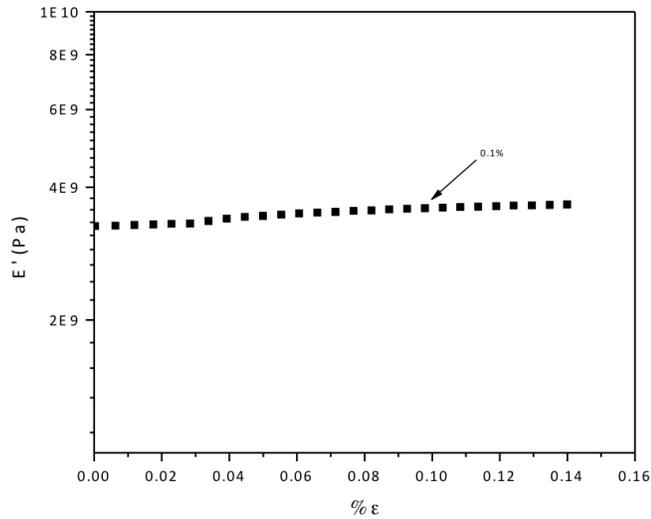


Figura 6.13. Barrido de tensión para la determinación de la región viscoelástica lineal (RVL)

La Fig. 6.14 muestra la E' y $\tan\delta$ del PLA blanco y sus nanocompuestos como función de la temperatura. Las curvas del PLA/B tienen forma similar a la del PLA/C30B en todo en rango de temperatura desde 30 hasta 90 °C.

La Tabla 6.8 muestra un resumen de la E' y T_g para el PLA/B y PLA/C30B. E' en el PLA blanco y nanocompuesto fue determinado empleando el punto máximo del $\tan\delta$.

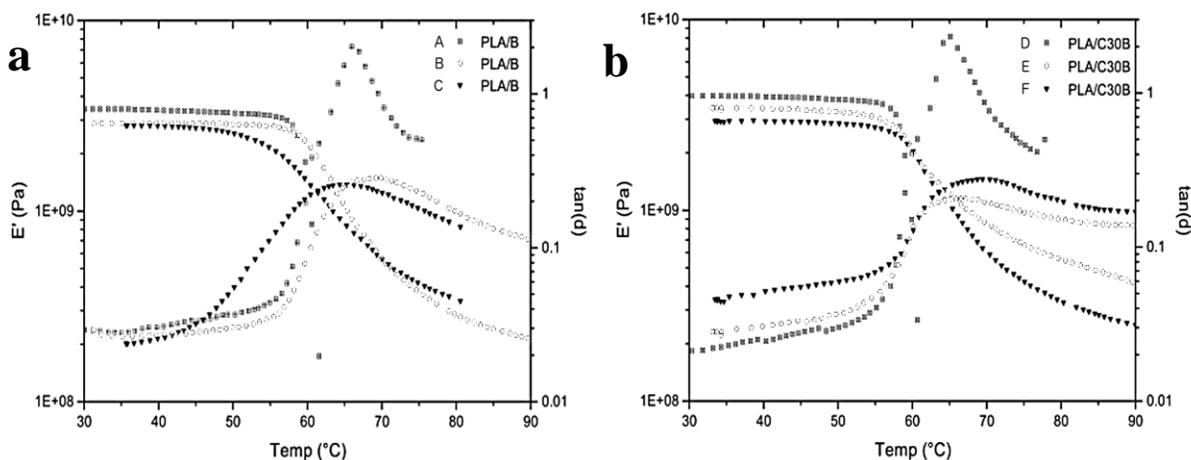


Figura 6.14. Resultados del DTMA: Módulo de almacenamiento (E') y $\tan \delta$ of (a) PLA/B (M_n en kg mol^{-1} de A = 49.0, B = 33.1, and C = 16.4) y; (b) PLA/C30B (M_n en kg mol^{-1} de D = 43.5, E = 31.9, y F = 11.3).

Tabla 6.8. Módulo de almacenamiento y T_g del PLA blanco y nanocompuesto con distintos M_n obtenidas mediante DMA.

Muestra	E' (GPa)	T_g (° C)
PLA/B (M_n 49.04 kg mol^{-1})	3.43	65.95
PLA/B (M_n 33.06 kg mol^{-1})	2.89	69.88
PLA/B (M_n 16.40 kg mol^{-1})	2.82	65.27
PLA/C30B (M_n 43.49 kg mol^{-1})	3.97	58.28
PLA/C30B (M_n 31.90 kg mol^{-1})	3.43	66.51
PLA/C30B (M_n 11.32 kg mol^{-1})	2.94	69.43

Los enlaces o fuerzas que mantienen los átomos o cadenas del PLA unidos son los responsables de las propiedades viscoelásticas del PLA. La absorción de la energía elástica en la estructura del PLA es seguida por una disipación de los elementos estructurales y los enlaces químicos en el esqueleto de la cadena. E' fue de 3.43 GPa para el blanco y 3.97 GPa para los nanocompuestos, ambos con el M_n más alto (49.04 y 43.49 kg mol^{-1} , respectivamente).

La incorporación de la C30B en la matriz de PLA ocasionó un incremento en los valores de E' (incremento del 13%) en el M_n más alto, lo que indica que el módulo de almacenamiento del PLA mejora con la presencia de C30B. Esto puede deberse a las interacciones mediante puentes de hidrógeno entre el PLA y las nanocapas de C30B. Los nanocompósitos con M_n de 31.90 kg mol⁻¹ tuvieron el mismo incremento de E' .

Adicionalmente, los nanocompósitos con el menor M_n (11.32 kg mol⁻¹) mostraron una mejora de E' con respecto al blanco (incremento de 5%). Fue posible observar que el nanocompósito con el menor M_n resultó en un mejor E' (2.95 GPa) que el blanco ($E' = 2.89$ GPa) con un M_n tres veces mayor (33.06 kg mol⁻¹); esto puede ser asociado a que las interacciones entre los grupos hidroxilo de la arcilla y los grupos carboxilo e hidroxilo de la C30B tuvieron un mayor efecto en E' que el decaimiento en peso molecular.

El peso molecular afecta el grado al cual los esfuerzos internos se forman y recuperan. Ya que E' está relacionada con la cantidad de energía almacenada durante la deformación, esta le provee una estimación del grado de recuperación del PLA.

Se ha encontrado que las interacciones de las nanocapas intercaladas y/o exfoliadas pueden restringir la movilidad de las cadenas del PLA, las cuales llevan a un incremento de los valores de T_g , como lo observado por Yang *et al.* (2008). La T_g fue establecida en el valor más alto de $\tan\delta$. Por consiguiente, DTMA nos permite la evaluación en la variación de estos parámetros, los cuales se encuentran ligados a los movimientos macromoleculares, no solamente el parámetro más importante T_g sino también los movimientos locales no detectados mediante DSC. Sin embargo, el valor absoluto de T_g obtenido mediante DSC y DTMA no pueden ser comparados.

El PLA consiste en cadenas moleculares lineales con fuertes enlaces intramoleculares pero con interacciones intermoleculares débiles. Conforme el tamaño de las cadenas del PLA fue reducido (valores de M_n menores a 33.1 kg mol⁻¹), la amortiguación mecánica fue mejorada significativamente, la cual está directamente relacionada con el incremento en la T_g .

6.5. Propiedades Reológicas.

El peso molecular del PLA, así como el grado de dispersión de la arcilla afectan fuertemente la viscosidad de los compósitos. La disminución del peso molecular debido a la degradación en condiciones de intemperismo acelerado fue monitoreada mediante la viscosidad (η) de las probetas en estado fundido empleando reometría rotacional.

Con fines comparativos, se tomaron los valores de viscosidad intrínseca a la velocidad de corte menor ($\eta_{\sim 0.001}$) de las probetas degradadas, los cuales se muestran en la Tabla 7.9. Los valores de $\eta_{\sim 0.001}$ fueron comparados con los pesos moleculares obtenidos a través de los distintos tiempos de exposición a intemperismo acelerado.

Tabla 6.9. Viscosidad de muestras mediante reometría rotacional.

Muestra	$\eta_{\sim 0.001}$		
	0 h	176 h	360 h
PLA/B	128	109	61
PLA/C30B	131	1230	2330

Se pudo observar que al incrementar el tiempo de exposición a condiciones de intemperismo acelerado aumentó de manera pronunciada la viscosidad intrínseca en los nanocompósitos del PLA. Este comportamiento puede deberse a que la C30B empleada como relleno impide el flujo de las cadenas del PLA cuando se encuentra en estado fundido.

Las propiedades viscoelásticas del PLA en estado fundido son importantes para describir el efecto de la adición de la C30B sobre las propiedades mecánicas del PLA.

En este estudio se observó un comportamiento newtoniano en una región de la curva de velocidad de corte contra la viscosidad en las probetas de PLA blanco con M_w 130 kg mol⁻¹ (0 h de exposición a CIA). Sin embargo, en las

probetas con M_w 40 kg mol⁻¹ (360 h de exposición a CIA) se observó un comportamiento pseudoplástico.

La Fig. 6.16 muestra el comportamiento de las probetas degradadas en condiciones de intemperismo acelerado de los distintos materiales estudiados. Los polímeros con pesos moleculares bajos en los cuales el enredo de las cadenas no es un factor, η_0 es proporcional al peso molecular del polímero.

Sin embargo, por encima de un peso molecular crítico, las cadenas empiezan a enredarse y η_0 depende con mayor peso sobre el peso molecular, siendo proporcional a la 3.4 potencia del peso molecular.

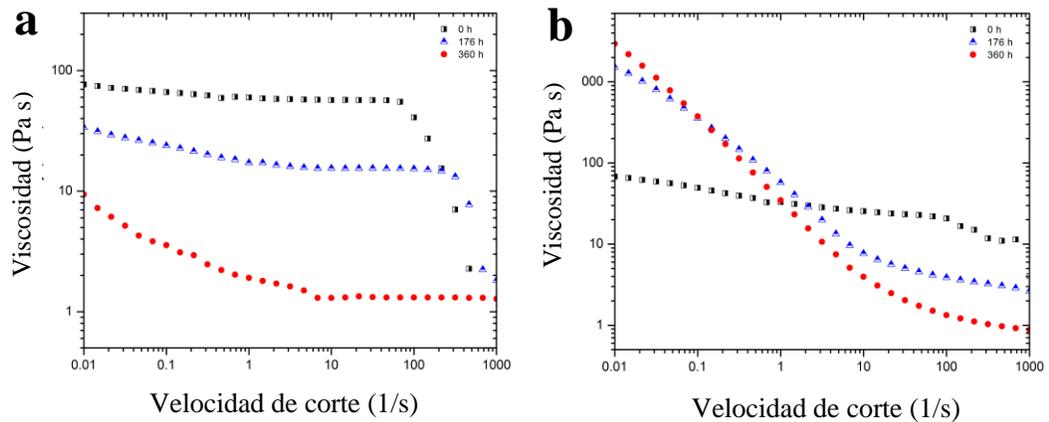


Figura 6.15. Curvas de flujo y viscosidad de a) PLA/B y b) PLA/C30B.

Como se muestra en la Fig. 7.15, η se reduce drásticamente conforme la velocidad de corte se incrementa. La relación entre η y la velocidad de corte no es lineal, pero exhibe un comportamiento típico no newtoniano o pseudoplástico. Esto se debe principalmente al hecho de que las cadenas poliméricas se rompen debido al elevado esfuerzo de corte durante la extrusión.

El mismo comportamiento fue observado por Nassima *et al.* (2015), en donde los compósitos de almidón reforzados con nanocristales de celulosa disminuyeron su viscosidad al incrementar la velocidad de corte. Esto indica que a medida que aumenta la velocidad de corte, las uniones intermoleculares

se rompen a un ritmo más rápido que su tasa de reformación, resultando en una disminución de las interacciones intermoleculares y por lo tanto, una caída en la viscosidad.

Capítulo 7.

Conclusiones

El efecto en las propiedades térmicas y mecánicas de los nanocompuestos de PLA fueron estudiados después de ser sometidos a condiciones de intemperismo acelerado.

Fue posible reducir el peso molecular promedio numero (M_n) en el nanocompuesto de PLA un 91% del valor inicial y mantener el módulo de almacenamiento (E') en un valor comparable con el PLA blanco debido a las interacciones por puentes de hidrógeno originadas en el grupo funcional carboxilo e hidroxilo del PLA y el grupo hidroxilo de la C30B. Además, la T_g incrementó 11 °C en el PLA/C30B, por lo que éste nanocompuesto puede seguir siendo empleado en aplicaciones a temperatura ambiente.

Anexo 1.

Pruebas preliminares

Con el objetivo de estudiar el efecto de Cloisita 30B en las propiedades termomecánicas del PLA nanocompuesto después de ser sometido a intemperismo acelerado, se realizaron pruebas preliminares empleando dos grados de PLA: amorfo y semicristalino.

Se ha encontrado que el PLA semicristalino es menos biodegradable que el PLA amorfo y que la adición de refuerzos como las arcillas incrementa la velocidad de degradación del material. La Tabla A1 muestra un resumen de los resultados de las pruebas de degradación biológica, así como el tipo de PLA utilizado (semicristalino y amorfo) y la propiedad de referencia para evaluar la degradación.

Tabla A1. Revisión Bibliográfica de tipo de PLA.

Referencia	Tipo de PLA	Tipo de biodegradación	Índice de biodegradación	Resultados
Fukushima K. <i>et al.</i> , 2009	Semicristalino (4042D)	Aerobia (composta)	Pérdida de peso	La adición de nanoarcillas logró un incremento en la velocidad de degradación, especialmente en la arcilla con mejor dispersión en la matriz polimérica.
Kolstad J. <i>et al.</i> , 2012	Semicristalino (2002D 35%) Semicristalino (4032D 50%) Amorfo (4060D)	Anaerobia (condiciones aceleradas de relleno sanitario, digestión anaerobia)	Producción de gases	Las muestras de PLA semicristalino no presentaron cantidad estadísticamente significativa de biogás durante ninguna de las pruebas. El PLA amorgo si genero una pequeña cantidad de metano.
Massardier-Nageotte V. <i>et al.</i> , 2006	-	Aerobia (ISO 14851) Anaerobia (ISO 14853)	DBO Producción de gas	En condiciones aerobias (39.16-10.97% pérdida de peso) En condiciones anaerobias (Pérdidas de peso no significantivas)

Nieddu E. <i>et al.</i> , 2009	4042D	Anaerobia (plasma)	Pérdida de peso Pérdida de peso	El plasma sanguíneo degradó los nanocompuestos con mayor rapidez que aquellos sin refuerzos.
Zhou Q. <i>et al.</i> , 2008	Semicristalino (L9000) Amorfo (PLA 4060D)	Hidrolisis		La velocidad de degradación fue mayor en el PLA amorfo que en el semicristalino.
Hisaaki Y. <i>et al.</i> , 2009	-	Fermentación de metano en digestor anaeróbico de aguas residuales	Producción de gas	El PLA no fue fácilmente degradado en temperaturas mesofílicas (33–37 °C) en fermentación anaerobia. Bajo condiciones termofílicas (50-75°C) el PLA fue degradado en un 60%.

.....Continuacion Tabla A1. Revisión Bibliográfica de tipo de PLA.

Ya que el PLA amorfo presenta mejor degradación que el semicristalino, se decidió incluirlo en las pruebas de degradación por intemperismo acelerado.

Para lograr lo anterior, se preparó un blanco de procesamiento así como nanocompósitos con 5 % en peso de Cloisita 30B (C30B) para ambos tipos de PLA (PLA-A/B – blanco de PLA amorfo; PLA-A/C30B – nanocompósito de PLA amorfo; PLA-S/B – blanco de PLA semicristalino; PLA-S/C30B – nanocompósito de PLA semicristalino). Se empleó PLA D4060 (grado amorfo) bajo las mismas condiciones que el PLA semicristalino. El método para la obtención de los nanocompósitos y blancos, así como las técnicas de caracterización de dichos materiales se describen en el Capítulo 6.

Primero se determinó el grado de dispersión de la C30B en la matriz del PLA mediante un difractómetro de rayos X. A partir del difractograma (Fig. A1) se cuantificó el aumento en el espacio interplanar de las galerías de la C30B en ambos tipos de PLA. Como se observa en el difractograma, el PLA-A/C30B mostró un pico de difracción en la dirección d_{001} , que corresponde con un espacio interplanar de 3.85 nm entre las láminas de C30B mientras que el PLA semicristalino (PLA-S/C30B) mostró un mayor incremento (4.85 nm) en el espacio interplanar el cual fue relacionado a una mejor intercalación de las cadenas del PLA dentro de las galerías de la C30B. El pico de difracción en la dirección d_{001} de la C30B se muestra como referencia.

Después de obtenidas las probetas tanto de los blancos como de los nanocompósitos de ambos tipos de PLA, éstos se sometieron a condiciones de intemperismo acelerado (CIA) con tiempo de exposición desde 0 hasta 360 h. Sin embargo, las probetas de PLA amorfo que se sometieron a CIA perdieron la forma de la probeta dificultando su posterior caracterización mediante Análisis Dinámico Termomecánico (DTMA). Por consiguiente, el PLA amorfo fue descartado para posteriores caracterizaciones realizadas en este estudio.

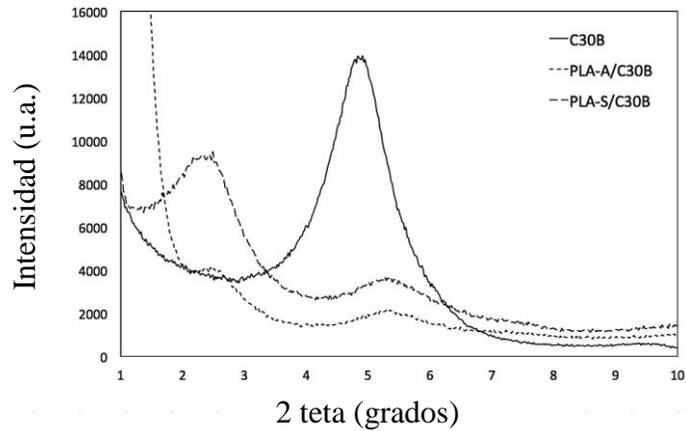


Figura A1. DRX de los nanocompuestos de PLA-B/C30B, PLA-S/C30B y C30B

Aunque el PLA amorfo no se continuó usando para el resto de la investigación. El peso molecular de las probetas sometidas a CIA se midió con fines comparativos con el fin de cuantificar la degradación fotooxidativa del PLA amorfo. La Fig. A2 muestra la distribución de pesos moleculares del PLA-A/B (Fig. A2a) y del PLA-A/C30B (Fig. A2b).

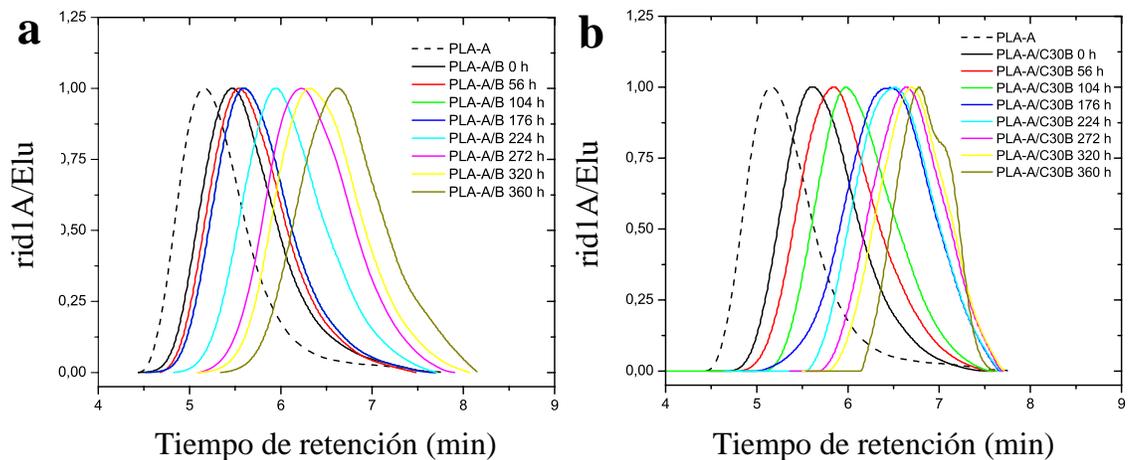


Figura A2. MWD de (a) PLA-A/B; y (d) PLA-A/C30B con diferentes tiempos de exposición a intemperismo acelerado.

Se observó una disminución sistemática del peso molecular conforme se incrementó el tiempo de exposición (desde 0 hasta 360 h) en todas las muestras sometidas a intemperismo acelerado. En la Tabla A2 se presentan los resultados del decaimiento del M_n y M_w , así como los porcentajes de degradación para el PLA original, el blanco y el nanocompuesto del PLA grado amorfo.

Tabla A2. Peso molecular de las muestras degradadas mediante intemperismo acelerado.

Muestra	Exposición (h)	M_n (kg·mol ⁻¹)	M_w (kg·mol ⁻¹)	M_w/M_n
PLA/Original	-	81.4	270.3	3.32
PLA-A/B	0	50.3	139.0	2.76
	176	26.3	60.4	2.30
	360	7.6	15.8	2.08
PLA-A/C30B	0	44.7	97.7	2.19
	176	12.6	25.0	1.97
	360	7.8	9.7	1.2

Se observó una reducción en el M_n en el PLA original de 38% y 45% en el PLA-A/B y PLA-A/C30B sin exposición a CIA por efecto de degradación térmica y mecánica durante el procesamiento de los nanocompuestos. El PLA semicristalino (descrito en el Capítulo 6) mostró mayor resistencia a la degradación térmica durante el procesamiento que el PLA amorfo. Esto puede ser atribuido a las fuertes interacciones de las cadenas de PLA en las regiones cristalinas, por lo que la ruptura de dichas interacciones requiere mayor energía para degradar los cristales de PLA comparado con el PLA completamente amorfo.

Después de CIA el M_n del PLA-A disminuyó hasta 7.6 kgmol⁻¹ en el blanco y 7.8 kg mol⁻¹ en el nanocompuesto, lo que equivale a 84% menos en el blanco de PLA semicristalino y 82% menos que el nanocompuesto.

Se intentó determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) para el PLA-A/B y PLA-A/C30B, sin embargo, la caracterización mediante DSC no mostró ninguna señal en la T_g ya que el equipo no logró detectarlo.

Por lo anterior, solamente el PLA semicristalino se utilizó para la realización de este estudio.

Literatura Citada

- Andrej Krzan, Sarunya Hemjinda, Stanislav Miertus, Andrea Corti, Emo Chiellini. «Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics.» *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006): 2819-2833.
- Araujo, A., M. Oliveira, R. Oliveira, G. Botelho, y A. Machado. «Biodegradation assessment of PLA and its nanocomposites.» *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21 (2014): 9477–9486.
- Ayana B., Supratim Suin, B.B. Khatua. «Highly exfoliated eco-friendly thermoplastic starch (TPS)/poly (lactic acid)(PLA)/clay nanocomposites using unmodified nanoclay.» *Carbohydrate Polymers*, 110 (2014): 430–439.
- Degee, P., P. Dubois, y R. Jerome. «Bulk polymerization of lactides initiated by aluminium isopropoxide.» *Macromol. Chem. Phys*, 198 (1997): 1985–1995.
- Duncan, T. «Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors.» *J. Colloid Interface Sci*, 363 (2011): 1–24.
- Duncan, Timothy V. «Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors.» *Journal of Colloid and Interface Science*, 363 (2011) 1-24.
- Emilia García Romero, Mercedes Suárez Barrios. *Las arcillas: propiedades y usos*, (2012) <http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/arcillas.htm> (último acceso: 25 de Noviembre de 2012).
- Emilie Picard, Eliane Espuche, René Fulchiron. «Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties.» *Applied Clay Science* 53 (2011): 58-65.
- Erika Nieddu, L. Mazzucco, P. Gentile c, T. Benko, V. Balbo, R. Mandrile, G. Ciardelli. «Preparation and biodegradation of clay composites of PLA.» *Reactive & Functional Polymers*, 69 (2009): 371–379.

F. A. dos Santos, M. I. Bruno Tavares. «Development and characterization of hybrid materials based on biodegradable PLA matrix, microcrystalline cellulose and organophilic silica.» *Polimeros*, 24 (2014).

Filippi, S., M. Paci, G. Polacco, N.T. Dintcheva, y P. Magagnini. «On the interlayer spacing collapse of Cloisite C30B organoclay.» *Polym. Degrad. Stab*, 96 (2011): 823–832.

Fukushima, K., M. Murariu, G. Camino, y P. Dubois. «Effect of expanded graphite/layered-silicate clay on thermal, mechanical and fire retardant properties of poly(lactic acid).» *Polym. Degrad. Stab*, 95 (2010): 1063–1076.

G. Choudalakis, A.D. Gotsis. «Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review.» *European Polymer Journal*, 45 (2009): 967–984.

Han, X., y J. Pan. «Polymer chain scission, oligomer production.» *Acta Biomater*, 7 (2011): 538–547.

Hassan Ebadi-Dehaghani, Mehdi Barikani, Hossein Ali Khonakdar, Seyed Hassan Jafari, Udo Wagenknecht, Gert Heinrich «On O₂ gas permeability of PP/PLA/clay nanocomposites: A molecular dynamic simulation approach.» *Polymer Testing*, 45 (2015): 139-151.

Herrera, J., E. Marand, J. Little, y S. Cox. «Polymer/clay nanocomposites as VOC barrier materials and coatings.» *Polymer*, 50 (2009): 5744–5748.

Hideko T. Oyama, Yoshikazu Tanaka, Sakiko Hirai, Shigenari Shida, Ayako Kadosaka. «Water-Disintegrative and Biodegradable Blends Containing Poly(L-lactic acid) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate).» *Polymer Physics*, (2010).

Hideto Tsuji, Yoshihisa Echizen, Yoshiro Nishimura. «Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly(L-lactide) and poly(3-caprolactone).» *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006): 1128-1137.

Hisaaki Yagi, Fumi Ninomiya, Masahiro Funabashi, Masao Kunioka. «Anaerobic biodegradation tests of poly(lactic acid) and polycaprolactone using new evaluation system for methane fermentation in anaerobic sludge.» *Polymer Degradation and Stability*, 94 (2009): 1397-1404.

- Ho, C., C. Wang, C. Lin, y Y. Lee. «Synthesis and characterization of TPO–PLA copolymer and its behavior as compatibilizer for PLA/TPO blends.» *J. Polym.* 49 (2008): 3902–3910.
- Hyon, S.H., y K. and Ikada, Y. Jamishidi. «Synthesis of polylactides with different molecular weights.» *Biomaterials*, 18 (1997): 1503-1508.
- Jeffrey J. Kolstad, Erwin T.H. Vink, Bruno De Wilde, Lies Debeer. «Assessment of anaerobic degradation of Ingeo TM polylactides under accelerated landfill conditions.» *Polymer Degradation and Stability*, 27 (2012): 1131-1141.
- Jérémy Odent, Youssef Habibi, Jean-Marie Raquez, Philippe Dubois. «Ultra-tough polylactide-based materials synergistically designed in the presence of rubbery e-caprolactone-based copolyester and silica nanoparticles.» *Composites Science and Technology*, 84 (2013): 86-91.
- K. Anoukou, F. Zaïri, M. Naït-Abdelaziz, A. Zaoui, T. Messenger, J.M. Gloaguen. «On the overall elastic moduli of polymer–clay nanocomposite materials using a.» *Composites Science and Technology*, 71 (2011): 197-205.
- K. Fukushima, C. Abbate, D. Tabuani, M. Gennari, G. Camino. «Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites.» *Polymer Degradation and Stability*, 94 (2009): 1646–1655.
- K. Madhavan Nampoothiri, Nimisha Rajendran Nair, Rojan Pappy John. «An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research.» *Bioresource Technology*, 101 (2010): 8493-8501.
- Khankrua, R., S. Pivsa-Art, H. Hiroyuki, y S. Suttiruengwong. «Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) at high processing temperatures: Potential application in PLA/Polyamide blend.» *Polym. Degrad. Stab*, 108 (2014): 232–240.
- Kikku Fukushima, Marius Murariu, Giovanni Camino, Philippe Dubois. «Effect of expanded graphite/layered-silicate clay on thermal, mechanical and fire retardant properties of poly(lactic acid).» *Polymer Degradation and Stability*, 95 (2010): 1063-1076.

Kummayaka, T., R. Parthasarathay, M. Jollands, y I. Ivanov. «Molecular weight changes during photo-oxidation of polyethylene nanocomposites.» *Korea Aust. Rheol. J*, 22 (2010): 173–177.

Mclauchlin, A., y N. Thomas. «Preparation and thermal characterization of poly(lactic acid) nanocomposites prepared from organoclays based on an amphoteric surfactant.» *Polym. Degrad. Stab*, 94 (2009): 868–872.

M. Żenkiewicz, P. Rytlewski, R. Malinowski. «Compositional, physical and chemical modification of polylactide.» *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 43 (2010): 192-199.

M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki, A. Yamaguchi. «The basic properties of poly(lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid.» *Journal of environmental polymer degradation*, 3 (1995): 225.

Masoud Razavi Aghjeh, Vahid Asadi, Pegah Mehdijabbar, Hossein Ali Khonakdar, Seyed Hassan Jafari. «Application of linear rheology in determination of nanoclay localization in PLA/EVA/Clay nanocomposites: Correlation with microstructure and thermal properties.» *Composites Part B*, 86 (2016): 273-284.

Min Ho Lee, Cheol Ho Dan, Jeong Ho Kim, Jaehyug Cha, Seonglyong Kim, Yongyeon Hwang, Chan Hong Lee. «Effect of clay on the morphology and properties of PMMA/poly (styrene-co-acrylonitrile)/clay nanocomposites prepared by melt mixing.» *Polymer*, 47 (2006): 4359–4369.

Mohanty, S., S.K. Nayak, B.S. Kaith, y S. Kalia. *Polymer nanocomposites based on inorganic nanoparticles*. 2nd ed. Hoboken, , NJ: Wiley, 2015.

Mróz, P., S. Białas, M. Mucha, y H. Kaczmarek. «Thermogravimetric and DSC testing of poly (lactic acid) nanocomposites.» *Thermochim. Acta*, 573 (2013): 186–192.

Najafi, N., M. Heuzey, y P. Carreau. «Polylactide (PLA)-clay nanocomposites prepared by melt compounding in the presence of a chain extender.» *Compos. Sci. Technol*, 72 (2011): 608–615.

Nassima El Miri, Karima Abdelouahdi, Abdellatif Barakat, Mohamed Zahouily, Aziz Fihri, Abderrahim Solhy, Mounir El Achaby. «Bio-nanocomposite films

reinforced with cellulose nanocrystals: Rheology of film-forming solutions, transparency, water vapor barrier and tensile properties of films.» *Carbohydrate Polymers*, 129 (2015): 156–167.

Nathalie Lucas, Christophe Bienaime, Christian Belloy, Michèle Queneudec, Françoise Silvestre, José-Edmundo Nava-Saucedo. «Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques.» *Chemosphere*, (2008): 429–442.

Nieddu, E. «Preparation and biodegradation of clay composites of PLA.» *React. Funct. Polym*, 69 (2009): 371–379.

Nihat Ali Isitman, Mehmet Dogan, Erdal Bayramli, Cevdet Kaynak. «The role of nanoparticle geometry in flame retardancy of polylactide nanocomposites containing aluminium phosphinate.» *Polymer Degradation and Stability*, 97 (2012): 1285-1296.

Niju Narayanan, Pradip K. Roychoudhury, Aradhana Srivastava. «L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization.» *Electronic Journal of Biotechnology*, 7 (2003).

Novikov, V.N., y E.A. R.sler. «Correlation between glass transition temperatura and molecular mass in non-polymeric and polymer glass formers.» *Polymer*, 54 (2013): 6987–6991.

Orozco, V., W. Brostow, W. Chonkaew, y B. Lopez. «Preparation and characterization of poly(lactic acid)-g-maleic anhydride+ starch blends.» *Macromol. Symp*, 277 (2009): 69–80.

Pandey, J.K., K. Reddy, A. Kumar, y R.P. Singh. «An overview on the degradability of polymer nanocomposites.» *Polym. Degrad. Stab*, 96 (2005): 823–832.

Paul, M., C. Delcourt, M. Alexandre, P. Degee, F. Monteverde, y P. Dubois. «Polylactide/ montmorillonite nanocomposites: Study of the hydrolytic degradation.» *Polym. Degrad. Stab*, 87 (2005): 535–542.

Perrin, F., M. Ton, M. Bureau, y J. Denault. «Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites.» *Polymer*, 46 (2005): 11624–11634.

Picard, E. «Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties.» *Appl. Clay Sci*, 53 (2011): 58–65.

- Prasun, K., M. Hakkarainen, y A. Albertsson. «Nanoclay effects on the degradation process and product patterns of polylactide.» *Polym. Degrad. Stab* 97 (2012): 1254–1260.
- Purba Purnama, Soo Hyun Kim. «Bio-based composite of stereocomplex polylactide and cellulose nanowhiskers.» *Polymer Degradation and Stability*, 109 (2014): 430-435.
- Q. Zhou, M. Xanthos. «Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides.» *Polymer Degradation and Stability*, 93 (2008): 1450-1459.
- Qifeng Chang, Lijuan Long, Wentao He, Shuhao Qin, Jie Yu. «Thermal degradation behavior of PLA composites containing bis DOPO phosphonates.» *Thermochimica Acta*, 639 (2016): 84-90.
- R. E. Conn, J. J. Kolstad, J. F. Borzelleca, D. S. Dixler, L. J. Filer, B. N. LaDu, and M. W. Pariza. «Safety Assessment of Polylactide (PLA) for Use as a Food-contact Polymer.» *Fd Chem. Toxic*, 33 (1995): 273-283.
- Raquez, J., Y. Habibi, M. Murariu, y P. Dubois. «Polylactide (PLA)-based nanocomposites.» *Progress Polym. Sci.*, 38 (2013): 1504–1542.
- Rasselet, D., A. Ruellan, A. Guinault, G. Miquelard-Garnier, C. Sollogoub, y B. Fayolle. «Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties.» *Eur. Polym. J.*, 50 (2014): 109–116.
- Rola Mansa, Chih-Te Huang, Ana Quintela, Fernando Rocha, Christian Detellier. «Preparation and characterization of novel clay/PLA nanocomposites.» *Applied Clay Science*, 115 (2015): 87–96.
- Roberto Pantani, Andrea Sorrentino. «Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly(lactic acid) samples in controlled composting conditions.» *Polymer Degradation and Stability*, 98 (2013): 1089-1096.
- S. M. Razavi, Susan Dadbin, Masoud Frounchi. «Oxygen-Barrier Properties of Poly(lactic acid)/Poly(vinylacetate-co-vinyl alcohol) Blends as Biodegradable Films.» *Journal of Applied Polymer Science*, 125 (2012): 20–26.

Sabu, T., J. Kuruvilla, K.M. Sant, G. Koichi, y S.S. Meyyarappallil. *Polymer Composites*. Boschstr, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2013).

Sakai, W., M. Kinoshita, M. Nagata, y N. Tsutsumi. «ESR studies of photosensitized degradation of poly(L-lactic acid) via photoionization of dopant.» *J. Polym. Sci. A Polym. Chem*, 39 (2001): 706–714.

Shastri, V. Prasad. «Non-Degradable Biocompatible Polymers in Medicine: Past, Present and Future.» *Current Pharmaceutical Biotechnology*, 4 (2003): 331-337.

Shen L., Worrel E. y Paterl M. «Present and future development in plastics from biomass.» *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4 (2010): 25–40.

Siracusa, Valentina. *The Use of Polylactic Acid in Food Packaging* (2015).

Sotirios I. Marras, Ioannis Zuburtikudis. «Structure and Thermal Behavior of Poly(L-lactic acid) Clay Nanocomposites: Effect of Preparation Method as a Function of the Nanofiller Modification Level.» *Journal of Applied Polymer Science*, (2011).

Stefano Molinaro, Malco Cruz Romero, Marta Boaro, Alessandro Sensidoni, Corrado Lagazio, Michael Morris, Joe Kerry. «Effect of nanoclay-type and PLA optical purity on the characteristics of PLA-based nanocomposite films.» *Journal of Food Engineering*, 117 (2013): 113-123.

Sun-Mou Lai, Sheng-Huang Wu, Gwo-Geng Lin, Trong-Ming Don. «Unusual mechanical properties of melt-blended poly(lactic acid) (PLA)/clay nanocomposites.» *European Polymer Journal*, 52 (2014): 193–206.

Tsuji, H., Y. Echizen, y Y. Nishimura. «Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly(L-lactide) and poly(ϵ -caprolactone).» *Polym. Degrad. Stab*, 91 (2006): 1128–1137.

V. Massardier-Nageotte, C. Pestre, T. Cruard-Pradet, R. Bayard. «Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization.» *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006): 620-627.

Valentina Siracusa, Ignazio Blanco, Santina Romani, Urtzula Tylewicz, Pietro Rocculi, Marco Dalla Rosa. «Poly(lactic acid)-Modified Films for Food

Packaging Application: Physical, Mechanical, and Barrier Behavior.» *Journal of Applied Polymer Science*, 125 (2012): 390–401.

Villena, J., Domínguez, E., Stewart, D. *Planta*, 208 (1999): 181-187.

Xiaohong He, Xuefei Zhou, Kun Jia, Dawei Zhang, Hongguo Shou, Xiaobo Liu. «Incorporation of polyethylene glycol into polyethylene terephthalate towards blue emitting co-polyester.» *Materials Letters*, 182 (2016): 367–371.

Yang, S.-L., Z.-H. Wu, W. Yang, y M.-B. Yang. «Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA).» *Polym. Test*, 27 (2008): 957–963.

Yasuda, N., Y. Wang, T. Tsukegi, T. Shirai, y H. Nishida. «Quantitative evaluation of photodegradation and racemization of poly(L-lactic acid) under UV-C irradiation.» *Polym. Degrad. Stab*, 95 (2010): 1238–1243.

Young, J., M. Okamoto, H. Okamoto, M. Nakano, A. Usuki, y M. Matsuda. «Morphology and crystallization kinetics in a mixture of low-molecular weight aliphatic amide and polylactide.» *Polymer*, 47 (2006): 1340–1347.

Yuji Sasanuma, Daichi Touge. «Configurational statistics of poly(L-lactide) and poly(DL-lactide) chains.» *Polymer*, 55 (2014): 1901-1911.

Yuval Ramot, Moran Haim Zada, Abraham J. Domb, Abraham Nyska. «Biocompatibility and safety of PLA and its copolymers.» *Advanced Drug Delivery Reviews*, (2016).

Zhang, W., A.A. Dehghani-Sanij, y R.S., Blachburn. «IR Study on hydrogen bonding in epoxy resin-silica nanocomposites.» *Prog. Nat. Sci*, 18 (2008): 801–805.