

MEZCLADO EN FUNDIDO DE COMPUESTOS DE PLA/NANOARCILLA EMPLEANDO DOS DIFERENTES TIPOS DE ÁLABES. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA, MECÁNICA Y REOLÓGICA.

Alejandra Gutierrez¹, Alejandro Vega Ríos², Iván Alziri Estrada Moreno, Sergio Flores Gallardo, Erika Ivonne López Martínez, Daniel Lardizábal Gutiérrez, Mónica Elvira Mendoza Duarte^{2*}

¹ Universidad Autónoma de Chihuahua. Facultad de Ciencias Químicas

² Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

Ave. Miguel de Cervantes #120, Complejo Industrial Chihuahua.

*monica.mendoza@cimav.edu.mx

RESUMEN

Este estudio está enfocado en investigar el efecto del uso de dos tipos de álabes (Roller y CAM) en compuestos ácido poliláctico/Montmorillonita sobre la distribución de las láminas de arcilla y la degradación termomecánica del ácido poliláctico (PLA) originado en el proceso de formulación en cámara de mezclado interna, así como la evaluación de las propiedades térmicas, reológicas y mecánicas del compuesto. Se variará el porcentaje de carga de arcilla con el fin de mejorar sus propiedades térmicas. Se elaboraron cuatro formulaciones con diferentes concentraciones de 0%, 1%, 3% y 6% en peso de C30B. La temperatura de mezclado fue de 190°C a una velocidad de 90 rpm. Las propiedades térmicas de los compuestos fueron evaluadas mediante análisis termogravimétrico (TGA), análisis dinámico mecánico (DMA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y curva de flujo mediante reometría rotacional.

Keywords: PLA, Cloisite 30B, propiedades térmicas.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros biodegradables son actualmente materiales de considerable interés debido a sus ventajas tales como ser amigables con la naturaleza y que su origen proviene de recursos renovables (Pongtanayut et al. 2013). El uso de estos polímeros biodegradables se va generalizando en distintos sectores, como el biomédico, envasado y agricultura, presentándose como una alternativa viable a la utilización de termoplásticos convencionales, tales como el polietileno (PE), polipropileno (PP), polietilentereftalato (PET) o poliestireno (PS) (Carrasco & Santana 2010). Entre los biopolímeros, el ácido poliláctico es una de las opciones más populares, se encuentra disponible a gran escala y ha sido el favorito debido a sus atractivas propiedades mecánicas, renovabilidad, biodegradabilidad y costo relativamente bajo (Raquez et al. 2013). Además, el PLA es un polímero bioabsorbible (que puede ser asimilado por un sistema biológico). Por sus características también, es utilizado en la industria médica, donde se emplea como implantes para los huesos, o como sistemas de

liberación de fármacos. Uno de los problemas del PLA son sus reducidas características térmicas que no permite su utilización en vasos para bebidas calientes por ejemplo. Todas las características del PLA, como las características mecánicas, térmicas, o la velocidad de degradación pueden cambiar, según diferentes parámetros como la composición química, el peso molecular o la adición de cargas inorgánicas (Lewandowski 2009).

Recientemente, se ha prestado mucha atención al estudio de nanocompuestos de PLA, que es un polímero termoplástico, y silicatos estratificados orgánicamente modificados (arcilla organomodificada). Dentro de tales materiales, las partículas de arcilla son exfoliadas y dispersas uniformemente en la matriz polimérica. Con al menos una dimensión en nanoescala, estas láminas exfoliadas imparten una mejora notable en las propiedades físicas a los nanocompuestos de polímero en comparación con la matriz del polímero puro, por ejemplo; módulos elásticos mayores, buen rendimiento de barrera de gas y mejoras en su viscosidad en fundido (Di et al. 2005). Existen tres técnicas principales para la preparación de nanocompuestos basados en matrices termoplásticas: polimerización in situ, dispersión en solución e intercalación en fundido. El método de intercalación en fundido es el enfoque más útil para aplicaciones industriales debido a la ausencia de disolvente, y la compatibilidad con las técnicas de composición industrial y de procesamiento actuales (Najafi et al. 2012), utilizándose una mezcladora Brabender, donde se puede acoplar diferentes álabes, de acuerdo a su aplicación especial (Control 2013). En este trabajo se estudiarán dos tipos de álabes: Roller y CAM, (los Roller se utilizan más comúnmente para materiales que requieren una fuerza de cizallamiento fuerte para formar masas homogéneas: termoplásticos, y muchas resinas termoestables. Estudios típicos: fusión, lubricidad, estabilidad térmica, entrecruzamiento y degradación. Por otra parte los CAM imponen una combinación de molienda, mezclado y las fuerzas de cizallamiento contra la muestra, alternando la compresión y la liberación del material dentro de la cámara) (Anon 2011), analizando el efecto del uso de éstos dos tipos de rotores así como las mejoras en las propiedades térmicas, mecánicas y reológicas con la adición de arcilla y su interacción en la matriz del PLA, mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis mecánico dinámico (DMA) y reometría rotacional.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Para la elaboración de los compuestos se empleó ácido poliláctico (PLA2003D, grado semicristalino) como matriz polimérica, fabricado por *NatureWorks LLC, NE, USA*. Como relleno se utilizó una montmorillonita organomodificada (MMT) tipo Cloisite 30B (C30B) suministrado por Southern Clay Products Inc. localizado en *Gonzales, TX, USA*. Según el fabricante, la C30B se obtuvo mediante una modificación de la MMT natural con una sal de amonio cuaternario.

Formulación y preparación de compuestos

Se realizaron cuatro formulaciones de PLA/C30B a 0, 1, 3 y 6% en peso de C30B en una cámara de mezclado interno marca Brabender. El tiempo de mezclado fue de 2 minutos

a 30 rpm seguidos de 10 minutos a 90 rpm a una temperatura de 190°C. Para el mezclado se utilizaron dos tipos de álabes diferentes: tipo *ROLLER*, los cuales imparten altos esfuerzos de corte sobre la muestra, creando un mezclado intensivo entre los álabes y contra las paredes de la cámara de mezclado y los *CAM*, álabes que imponen una combinación de molido, mezclado y esfuerzos de corte sobre el compuesto, lo cual permite un buen mezclado y distribución de las partículas en la matriz. La identificación de los compuestos se determinó de acuerdo al porcentaje de carga arcilla y tipo de álabe.

Elaboración de películas por compresión

Una vez obtenidas las formulaciones, se procedió a triturarlas en un molino de seis cuchillas marca *FRITCH Pulverisette*. Posteriormente el material se colocó entre dos placas para su moldeo por compresión en una prensa de platos calientes marca *Carver INC.* a una temperatura de 190°C durante 3 min a 0 toneladas y 2 min a 4 toneladas. Finalmente, las placas se pasan a un baño de agua a 13°C para enfriarlas rápidamente durante 5 minutos.

CARACTERIZACIÓN

Espectroscopia de infrarrojo FT-IR

Para el análisis por FT-IR se usó un espectrómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum GX FTIR System. El espectro se obtuvo por reflectancia con ayuda de un accesorio de ATR (Total Attenuated Reflectance) marca Smiths, modelo Quest, con ventana de diamante de un rebote. Se realizaron 10 barridos con una resolución de 4 cm⁻¹ en una escala de 4000 a 450 cm⁻¹.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de las muestras fue analizada bajo el intervalo de temperatura ambiente hasta 800°C. Se utilizó un TGA modelo Q600 de TA Instruments aplicando una rampa de calentamiento de 10°C/min bajo una atmosfera de aire.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las mediciones de calorimetría diferencial de barrido se llevaron a cabo en un equipo DSC modulado modelo 2920 marca TA *Instruments* bajo atmósfera estática. Las muestras fueron calentadas y enfriadas con una rampa de temperatura de 10°C min⁻¹ empezando de 30 °C hasta 200 °C, luego un enfriado hasta 0 °C y un segundo calentamiento hasta 200 °C. Para investigar las principales transiciones de los compuestos: temperatura de transición vítrea (T_g), Temperatura de fusión (T_m), y entalpía de cristalización en frío (ΔH_c) así como el grado de cristalinidad (X_c) se consideró el segundo ciclo de calentamiento. El grado de cristalinidad (X_c) se determinó por medio de la Ecuación 1:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_{100\%c}} \times 100 \quad (1)$$

Donde: $\Delta H_{100\%c}$, es la entalpía de fusión del PLA 100% cristalino considerada con un valor de 93.7 J/g (Mengus 2011).

Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

El análisis dinámico mecánico de todas las muestras se realizó mediante un DMA modelo RSAIII de la marca TA Instruments. Para cada muestra se realizó una prueba de barrido de temperatura para determinar su valor de módulo de almacenamiento (E'). La prueba se realizó de 25°C a 140 °C y 1 Hz de frecuencia empleando la geometría de tensión.

Reometría Rotacional

Se utilizó un reómetro modelo Physica MCR501 TrueGap marca Anton Para con una geometría de platos paralelos a una temperatura de 190 °C con una distancia entre platos de 1 mm a una velocidad de corte de 0.0001 – 1000 1/s.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopia de infrarrojo FTIR

Varios estudios han informado que la miscibilidad de mezclas de polímeros puede ser evaluada apropiadamente mediante el control de cambios en la frecuencia de vibración IR. En los compuestos PLA/C30B, se dice que pueden existir enlaces de hidrógeno intermoleculares en los nanocompuestos en los cuales se presentaría una variación en las señales ubicadas a 1760 cm^{-1} y 3760-3010 cm^{-1} , correspondientes a las señales, C=O y a las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H (Chávez Montes et al. 2016). En la Figura 1 se presenta un esquema de como se sugiere pudieran ser las interacciones PLA/ arcilla 30B.

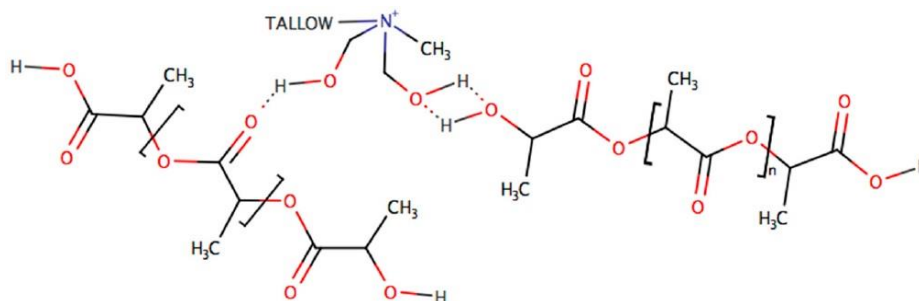


Figura 1. Interacción sugerida entre la C30B organomodificada y PLA.

La Figura 2 muestra el espectro del PLA puro, donde se puede apreciar los principales señales características del PLA, el primero de ellos se encuentra en 1080 cm^{-1} y 1081 cm^{-1} que corresponde al estiramiento vibracional simétrico y asimétrico del grupo C-O, otra señal en 1452 cm^{-1} debida al estiramiento vibracional del CH₃, en 1747 cm^{-1} se encuentra el estiramiento vibracional del C=O y por último en el 2923 cm^{-1} se encuentra la señal asociada a las vibraciones de flexión del CH₃ (Paydayesh et al. 2015). Señales menos intensas ubicadas en 2997 cm^{-1} y 2945 cm^{-1} se han reportado y corresponden a un estiramiento vibracional de CH₂ (Wisam H. et al. 2010).

Realizándose una comparación entre los espectros de todas las muestras PLA/C30B con ambos álabes, se observa en la Figura 3 que no sobresale ninguna señal nueva o cambio

en intensidad de las señales ya existentes, por lo tanto, no existe una interacción química como se sugería en la Figura 1 entre el PLA y C30B, solo interacciones de tipo físico.

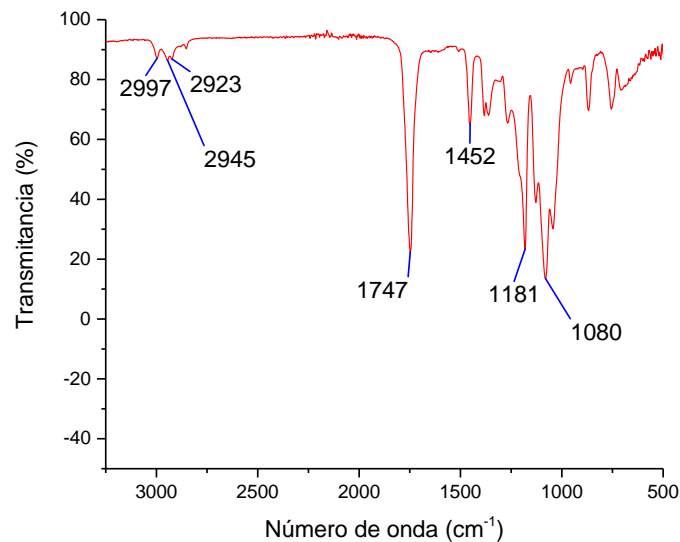


Figura 2. FTIR del PLA puro mezclado con álabes Roller.

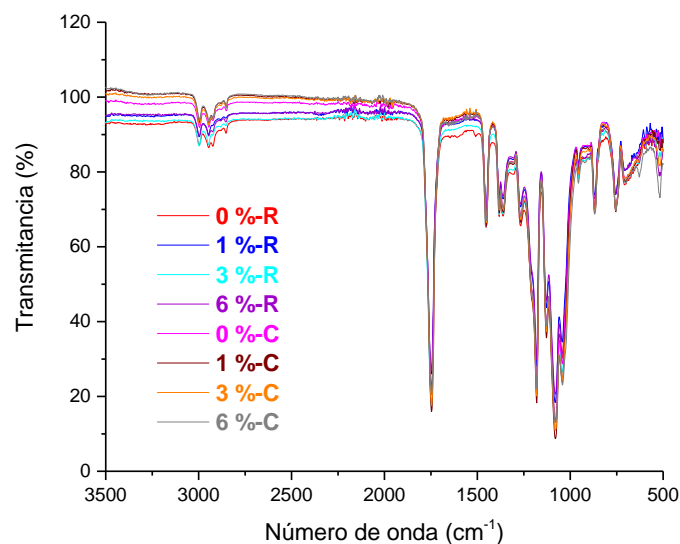


Figura 3. Espectroscopia de infrarrojo de los compuestos con diferente carga de C30B con álabes Roller (R) y CAM (C).

Análisis termogravimétrico

La estabilidad térmica es muy importante en los materiales poliméricos debido a que frecuentemente es un factor limitante tanto para el procesamiento como para la aplicación de los mismos, es por eso que comúnmente se adicionan partículas que funcionan como rellenos o cargas para mejorar esta estabilidad.

El comportamiento a la temperatura de la arcilla modificada C30B se muestra en la Figura 4, donde se puede apreciar que esta arcilla se descompone en dos pasos. El primer escalon de corresponde la descomposición del agente modificador de la arcilla (Okamoto & Ray 2004). registrándose la temperatura de descomposición a un 5% en peso en una temperatura de 256.43°C. Posteriormente, se tiene que el inicio de la segunda etapa de descomposición se presenta aproximadamente a 500°C, para finalmente al alcanzar los 800°C registrar alrededor de un 67% en peso de materia inorgánica residual.

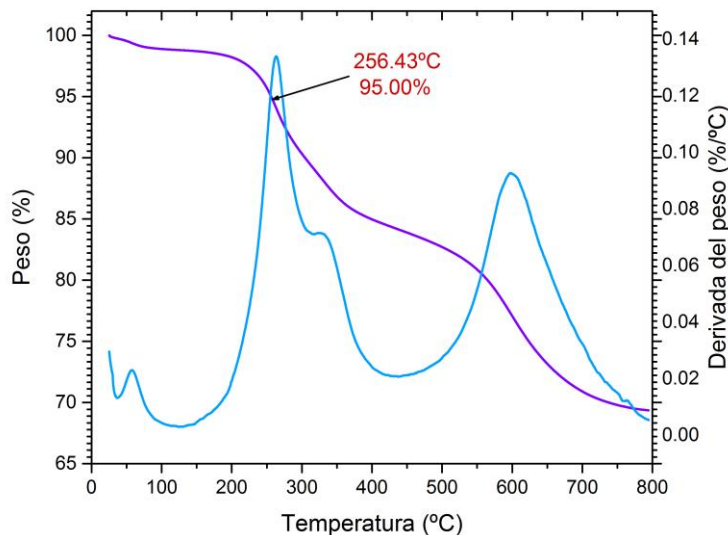


Figura 4. Análisis Termogravimétrico de la arcilla C30B.

En la Figura 5 y Figura 6 se comparan los termogramas de los compuestos obtenidos con álabes Roller y CAM. La temperatura para un 5% de pérdida en peso, se consideró como el inicio de la degradación térmica del material ($T_{5wt\%}$). Se observa que en los compuestos PLA/C30B procesados con álabes Roller, Figura 5, conforme se incrementa la C30B en la matriz, experimenta una mejoría en lo que a su estabilidad térmica se refiere con valores de $T_{5wt\%}$ que van desde 314.86 °C para el PLA puro (0 %) hasta el valor de 326.26 °C para el compuesto con 3 % en peso de C30B (3 %) lo cual representa un incremento de 11.40 °C. Los incrementos en la temperatura de descomposición de los compuestos son atribuidos a la existencia de una fuerte interacción en este caso física entre la matriz polimérica y las partículas de la nanoarcilla (Xiao 2002). Sin embargo, el compuesto con 6 % en peso de C30B muestra un decremento en su estabilidad térmica, ya que de 326.26 °C al 3% baja a 321.36 °C con el 6 % aún por debajo del 1 % en peso de C30B, esto se debe a que la temperatura de descomposición de la arcilla se encuentra alrededor de 256.43 °C (Figura 4) y conforme aumenta la cantidad de ésta en el compuesto, éste tenderá a comportarse como lo hace la arcilla por sí misma.

Sin embargo, los compuestos PLA/C30B procesados con álabes tipo CAM, Figura 6, reportan que la estabilidad térmica no experimenta cambios significativos en su temperatura de descomposición con el incremento de arcilla ya que se tienen valores de $T_{5wt\%}$ que van desde 327.54 para el PLA puro (0 %) hasta 328.78 °C para el compuesto con 6 % en peso de

C30B (6 %) lo cual representa un incremento de 1.24 °C. En este caso se tiene que el mezclado con álabes tipo CAM al imponer una combinación de molido, mezclado moderado y esfuerzos de corte sobre el compuesto, permiten una mejor distribución de las partículas en la matriz.

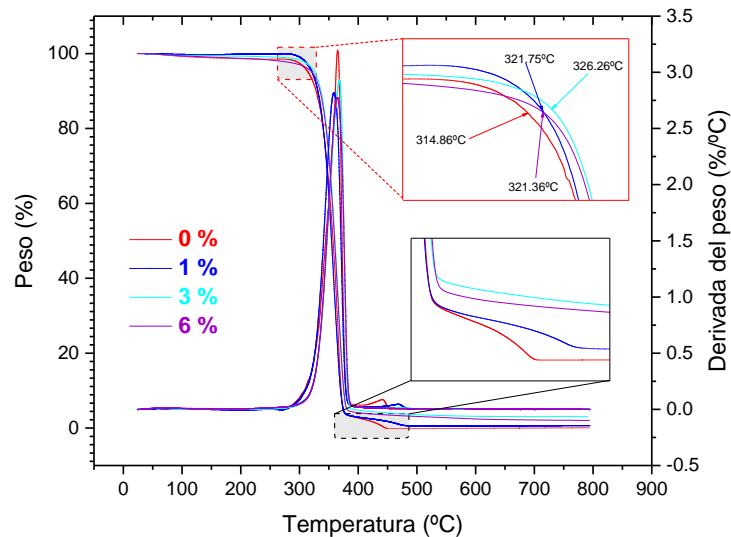


Figura 5. Análisis Termogravimétrico comparativo de las muestras procesadas con álabes Roller.

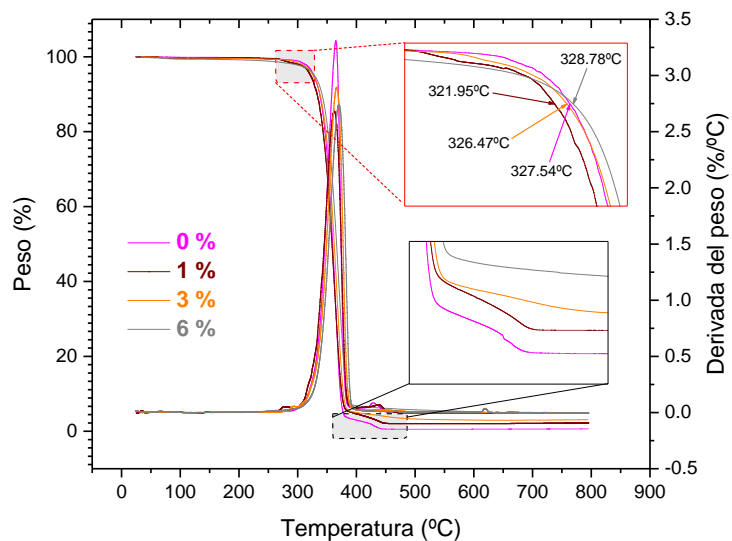


Figura 6. Análisis Termogravimétrico comparativo de las muestras procesadas con álabes CAM.

En la Tabla 1 se reportan las temperaturas de descomposición de los compuestos obtenidos con ambos álabes. Si observamos las temperaturas de PLA solas, se tiene que la temperatura de descomposición es menor cuando éste es mezclado con álabes tipo roller,

sugiriendo que debido a los altos esfuerzos de corte y mezclado intensivo que ejercen sobre la matriz, éstos degradan en una mayor proporción al material que los álabes tipo CAM. Sin embargo, al adicionar la arcilla en concentraciones de 1 y 3% la temperatura de degradación aumenta ligeramente con lo cual la estabilidad térmica de los compuestos mezclados con álabes roller se ve mejorada.

Tabla 1. Temperaturas de descomposición con diferente carga de nanoarcilla con a) álabes Roller y b) álabes CAM

a)		b)	
Muestra	T _{5wt%} (°C)	Muestra	T _{5wt%} (°C)
0 %	314.86	0 %	327.54
1 %	321.75	1 %	321.95
3 %	326.36	3 %	326.47
6 %	321.36	6 %	328.78

Calorimetría diferencial de barrido

En la Figura 7 se reporta el segundo ciclo de calentamiento realizado a los compuestos en el calorímetro diferencial de barrido con el fin de borrar el historial térmico de las muestras y observar las variaciones que se pudiesen presentar en las transiciones térmicas del material al procesar con diferentes tipos de álabes y adicionar arcilla a la matriz de PLA.

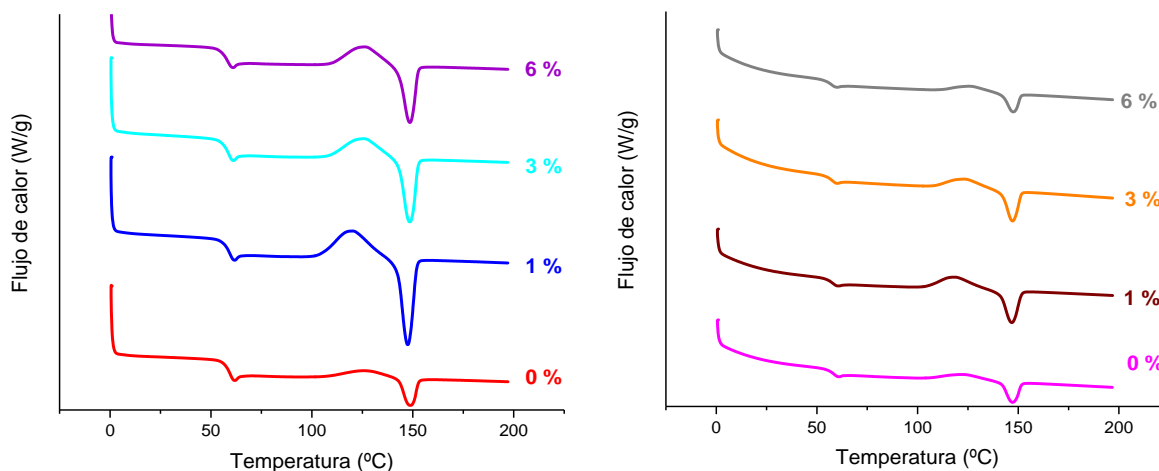


Figura 7. Termograma de DSC comparativo de muestras procesadas con diferente carga de nanoarcilla, a) Álabes Roller, b) Álabes CAM

Se puede observar que el uso de diferentes álabes durante el mezclado no afecta significativamente la Tg ni la Tm de los compuestos. Sin embargo, el tipo de álabe sí influye en la entalpía de cristalización en frío de éstos, ya que, al observar el PLA mezclado con ambos tipos de álabes, se tiene que el mezclado con álabes tipo Roller reporta una menor

entalpía de cristalización (5.94 J/g^{-1}) que el PLA mezclado con álabes CAM (12.73 J/g^{-1}), lo anterior puede ser atribuido a un mayor grado de degradación experimentado durante el mezclado con álabes roller.

Se tiene que, a baja concentración de la arcilla, esta funciona como un sitio promotor de la nucleación o agente de nucleación, ya que al pasar de una concentración de 0% de arcilla a 1% se tiene un aumento significativo en la cristalinidad. Sin embargo, al aumentar la concentración, la cristalinidad se ve disminuida gradualmente ya que las galerías de arcilla obstaculizan el movimiento de las cadenas para la formación de cristales.

Cuando existe una mejor dispersión de la arcilla dentro de la matriz, como se sugiere en el caso de los compuestos obtenidos mediante mezclado con álabes tipo CAM, el espaciamiento entre cadenas se ve aumentado en mayor proporción lo cual dificulta la cristalización de la matriz (Cañadas Lorenzo 1999).

Tabla 1. Temperatura de transición (T_g), Temperatura de fusión (T_m), Entalpía de cristalización (ΔH_c) y grado de cristalinidad (X_c) del PLA y sus compuestos, a) álabes Roller y b) álabes CAM

a)					b)				
Muestra	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (J g^{-1})	X_c (%)	Muestra	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (J g^{-1})	X_c (%)
0 %	59.64	148.83	5.947	6.346	0 %	59.81	148.17	12.73	13.585
1 %	59.41	147.52	18.63	19.882	1 %	57.88	146.82	18.52	19.765
3 %	59.09	148.49	14.20	15.154	3 %	57.13	147.12	16.19	17.278
6 %	58.38	148.53	12.52	13.361	6 %	57.51	147.52	9.218	9.837

Análisis Dinámico Mecánico

La evaluación mecánica se realizó con el fin de conocer el módulo elástico que presenta el material sometido a diferentes temperaturas. En la Figura 8 se comparan los módulos de los compuestos obtenidos mediante mezclado con alabes roller y cam. Al observar la muestra de PLA sin arcilla se puede apreciar el efecto que ejerce por si solo el tipo de álabe empleado durante el mezclado, siendo la muestra obtenida con álabes tipo CAM la que reporta menor módulo.

Con la adición de arcilla se tiene que en ambas series de muestras el módulo elástico (E') de la matriz de PLA se ve incrementado con la presencia de C30B, este comportamiento ya ha sido reportado en otros sistemas de polímero/arcilla, indicando que este reforzamiento depende del grado de intercalación de las cadenas del polímero y/o la exfoliación de la arcilla. (Di et al. 2005). El reforzamiento en la matriz se observa hasta una adición máxima de arcilla de 3%, ya que al 6%, el módulo se ve disminuido ligeramente en ambas series, lo anterior se atribuye a que cuanto mas sea la adición de arcilla más disminuye el grado de exfoliación, teniendo una menor área superficial total de la arcilla y por lo tanto el modificador organico

queda menos expuesto a la matriz del PLA, reforzándolo en menor proporción (Lai et al. 2014). Por otro lado, a altas concentraciones, en compuestos obtenidos con álabes ROLLER se presenta una disminución mayor en módulo al 6% de arcilla comparada con el 3% que la experimentada con los compuestos mezclados con alabes CAM, sugiriendo que a altas concentraciones la formación de grumos o aglomeraciones de la arcilla dentro de la matriz se vuelve más evidente al mezclar con álabes roller (Branislav Duleba & Emil Spišák 2013).

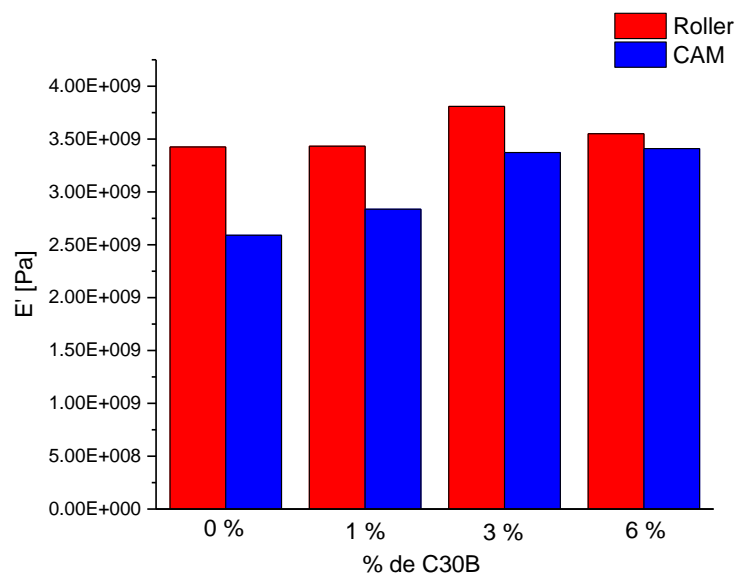


Figura 8. DMA de los compuestos PLA/C30B con diferente porcentaje en adición de arcilla, mezclados utilizando álabes Roller y CAM.

Reometría Rotacional

Con la curva de flujo se determinó la viscosidad de los compuestos, ya que es bien sabido que la presencia rellenos como las arcillas organomodificadas en matrices poliméricas afecta significativamente su comportamiento reológico dinámico como una función de la estructura a nanoescala y las características interfaciales del polímero-arcilla (Di Maio et al. 2015).

Los factores clave son el tamaño y la forma, así como la concentración y el alcance de las interacciones polímero/partícula. En en la Figura 9 se observa que a la concentración de 6 % de arcilla mezclado con ambos álabes reportan los mayores valores de viscosidad a bajas velocidades que el resto de las concentraciones, sin embargo a altas velocidades de deformación el efecto reforzante de la arcilla disminuye mientras que la contribución mecánica de la matriz predomina. Adicionalmente se tiene que a la concentración de 6% el rango viscoelástico se ve reducido, caracterizado por la dependencia de la viscosidad con la velocidad de corte. (Franck 2004).

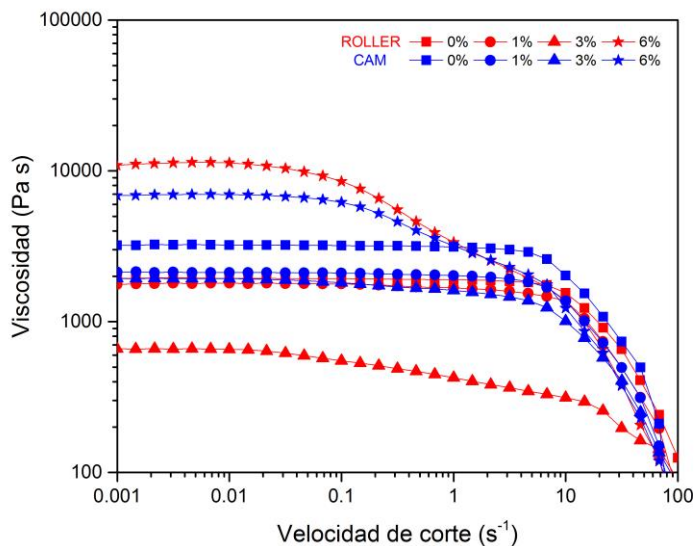


Figura 9. Curva de flujo a 190 °C de compuestos con diferente carga de nanoarcilla con álabes Roller y CAM.

CONCLUSIONES

Las propiedades térmicas, mecánicas y reológicas de materiales compuestos PLA/arcilla dependen la intensidad de los esfuerzos y mezclado impartidos durante su formulación en fundido.

Se encontró que con el empleo de álabes tipo ROLLER los cuales aplican altos esfuerzos de corte generando un mezclado intensivo, se tienen un mayor impacto en la degradación de la matriz de PLA, que al utilizar álabes CAM. Lo anterior considerando que la temperatura de degradación de la matriz de PLA es menor en 13°C al ser procesada con álabes Roller que cuando se procesa con álabes CAM. Además, al emplear álabes ROLLER se tiene una menor viscosidad de los compuestos, lo cual puede ser atribuido a una disminución en peso molecular del polímero como consecuencia de la degradación. Con respecto a las propiedades mecánicas y de flujo de los compuestos formulados con álabes ROLLER se tiene que a altas concentraciones de arcilla (6% en peso), el mezclado con este tipo de álabes favorece la formación de grumos y/o aglomeración de láminas de arcilla lo cual causa un decremento considerable en el módulo elástico y a su vez, repercute en una mayor viscosidad del compuesto lo cual dificultará a posteriori su procesamiento.

Por otro lado, al utilizar álabes tipo CAM, se logró obtener una mayor homogeneidad de las partículas en el compuesto, ya que la propiedad mecánica a altas concentraciones no se ve disminuida drásticamente como una consecuencia de la formación de aglomerados como en el caso de los compuestos formulados con álabes tipo ROLLER. Además, el mezclado con CAM deriva en una mayor estabilidad térmica y de flujo, ya que la inclusión de arcilla no repercute significativamente en la temperatura de descomposición ni en la viscosidad de los compuestos.

BIBLIOGRAFÍA

- Anon, 2011. Brabender CWB. *Ideally suited for preparing laboratory batch samples of thermoplastic and elastomeric compounds.* Available at: <http://www.cwbrabender.com/Prep-Mixer.html>.
- Branislav Duleba, I. & Emil Spišák, I., 2013. STUDY OF PP/CLOISITE MMT NANOCOMPOSITE PROPERTIES. *SCIENTIFIC PROCEEDINGS Faculty of Mechanical Engineering, STU in Bratislava*, 21, pp.85–90.
- Cañadas Lorenzo, J.C., 1999. Estudio del efecto de la cristalización fría y del envejecimiento físico en las relajaciones de los polímeros mediante la técnica de corrientes estimuladas térmicamente. *Universitat Politècnica de Catalunya.*, p.cAPITULO 1.
- Carrasco, F. & Santana, O.O., 2010. Procesado del ácido poliláctico (PLA) y de nanocompuestos PLA/Montmorillonita en planta piloto: Estudio de sus cambios estructurales y de su estabilidad térmica. *Afinidad Lxvi*, 1, pp.107–113.
- Chávez Montes, W.M., González-Sánchez, G. & Flores-Gallardo, S.G., 2016. Polylactide/Exfoliated C30B interaction and influence on thermal-mechanical properties due to artificial weathering. *Polymers*.
- Control, Q., 2013. Original Brabender ® Instruments for Material Research and Quality Control. *Brochure*.
- Di, Y. et al., 2005. Poly(lactic acid)/organoclay nanocomposites: Thermal, rheological properties and foam processing. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 43(6), pp.689–698.
- Franck, A., 2004. Understanding Rheology of Thermoplastic Polymers. *TA Instruments*, 118, pp.1–8.
- Lai, S.M. et al., 2014. Unusual mechanical properties of melt-blended poly(lactic acid) (PLA)/clay nanocomposites. *European Polymer Journal*, 52(1), pp.193–206. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.12.012>.
- Lewandowski, S., 2009. *Preparación de compuestos PLA/OMMT mediante mezclador interno.* Available at: <http://upcommons.upc.edu/pfc/handle/2099.1/4790>.
- Di Maio, L. et al., 2015. Effect of polymer/organoclay composition on morphology and rheological properties of polylactide nanocomposites. *Polymer Composites*, 36(6), pp.1135–1144.
- Mengus, A., 2011. *Preparación de compuestos PLA-modificado/OMMT a escala laboratorio: comportamiento termo-mecánico.* Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona Tech. Available at: <http://hdl.handle.net/2099.1/15064>.
- Najafi, N., Heuzey, M.C. & Carreau, P.J., 2012. Polylactide (PLA)-clay nanocomposites prepared by melt compounding in the presence of a chain extender. *Composites Science and Technology*, 72(5), pp.608–615. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.01.005>.
- Okamoto, M. & Ray, S.S., 2004. Polymer / Clay Nanocomposites. *Encyclopedia of Nanosciences and Nanotechnology*, 8, p.58883.
- Paydayesh, A. et al., 2015. Investigation the effect of Graphene on The Morphology , Mechanical and Thermal properties of PLA / PMMA Blends. *Ciência e Natura*, 37(1), pp.15–22.
- Pongtanayut, K., Thongpin, C. & Santawitee, O., 2013. The Effect of Rubber on

- Morphology, Thermal Properties and Mechanical Properties of PLA/NR and PLA/ENR Blends. *Energy Procedia*, 34, pp.888–897. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610213010692>.
- Raquez, J.M. et al., 2013. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38(10–11), pp.1504–1542. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014>.
- Wisam H., H. et al., 2010. Preparation and characterization of Poly(lactic acid)/Polycaprolactone clay Nanocomposites. *Journal Applied Sciences*, 10(2), pp.97–106. Available at: <http://scialert.net/abstract/?doi=jas.2010.97.106>.
- Xiao, M., 2002. Synthesis and properties of polystyrene/graphite nanocomposites. *Polymer*, 43(8), pp.2245–2248.