



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – METALURGIA

CRISTALIZACIÓN Y MEJORA DE PROPIEDADES FÍSICAS DE ÁCIDO
POLILÁCTICO POR TRATAMIENTO TÉRMICO Y POR ADICIÓN DE
NANOARCILLA BENTONITA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
L. en C. HAYDEE VARGAS VILLAGRÁN

TUTOR PRINCIPAL
DR. ÁNGEL ROMO URIBE, ICF-UNAM

COMITÉ TUTORIAL
DR. RAFAEL HERRERA NAJERA, FACULTAD DE QUÍMICA-UNAM
DR. BERNARDO FABIAN CAMPILLO ILLANES, ICF-UNAM
DR. ROBERTO OLAYO GONZALEZ, UAM-I
DRA. JUDITH CARDOSO MARTINEZ, UAM-I

MÉXICO, D. F. AGOSTO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO

Presidente

Dr. Rafael Herrera Nájera
Facultad de Química - UNAM

Secretario

Dr. Bernardo Fabian Campillo Illanes
Instituto de Ciencias Físicas - UNAM

Vocal

Dr. Roberto Olayo González
Universidad Autónoma Metropolitana – U. Iztapalapa

1er Suplente

Dra. Judith Cardoso Martínez
Universidad Autónoma Metropolitana – U. Iztapalapa

2do Suplente

Dr. Ángel Romo Uribe
Instituto de Ciencias Físicas - UNAM

Lugar donde se realizó la tesis

Instituto de Ciencias Físicas
UNAM, Campus Morelos

Tutor de tesis

Dr. Ángel Romo Uribe

AGRADECIMIENTOS

Institucionales

- Facultad de Química UNAM por los servicios prestados durante el posgrado.
- Instituto de Ciencias Físicas UNAM Campus Morelos, por el uso de estas instalaciones para el desarrollo del proyecto de maestría.
- Posgrado de Ingeniería por las atenciones y apoyo para la divulgación del trabajo de tesis.
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para estudios de posgrado clave CVU 421070.
- Instituto de Estructura de la Materia del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) en España, por el uso de instalaciones durante la estancia de investigación bajo el programa de Beca Mixta 2012-2013 Movilidad en el extranjero (290674) emitido por CONACyT.

Tutor

- Dr. Ángel Romo Uribe, por brindarme la oportunidad de realizar este proyecto de maestría bajo su dirección y compartir el interés y objetividad en el desarrollo e investigación de materiales industrialmente potenciales.

Asesor extranjero

- Dra. Araceli Flores, por recibirme en su grupo de trabajo e involucrarse en este proyecto contribuyendo al análisis de los materiales por Difracción de Rayos X e indentación, además de aportar grandes ideas para el enriquecimiento del mismo.

Contribuciones

Por el apoyo, dudas, correcciones y propuestas para mejorar este estudio, agradezco la contribución del Dr. Bonifacio Alvarado, Dr. Fernando Ania, la Dra. Marian Gómez y la Dra. Ana Diez.

Sinodales

Por la revisión y propuestas realizadas, agradezco a quienes integran mi jurado examinador.

- Dr. Rafael Herrera
- Dr. Bernardo Campillo
- Dr. Roberto Olayo
- Dra. Judith Cardoso

Familia y amigos

El combustible principal del día a día, para llegar al trabajo con la motivación suficiente de cultivar la curiosidad científica.

DEDICATORIA

*“Todo aquél que está seriamente comprometido con el cultivo de la ciencia,
llega a convencerse de que en todas las leyes del universo está manifiesto
un espíritu infinitamente superior al hombre, y ante el cual,
nosotros con nuestros poderes debemos sentirnos humildes”*

- Albert Einstein

Agradezco a Dios, por dejarme existir y permitirme concluir una meta más en este camino llamado vida, porque con su guía he conseguido seguir firme a mis ideales.

Esta tesis realizada para obtener el grado de Maestra en Ingeniería Química va con dedicatoria especial a mi familia; mis padres Andrés Vargas y María Villagrán, quienes me han demostrado el valor de la perseverancia y que además de ser estrictos, han sido grandes amigos para mí. A mis hermanas Andrea, Lulú, mis hermanos Sebastián, Tadeo, y mis cuñados Juan y Alan; por sus valiosos consejos, su ayuda incondicional y sobre todo las grandes alegrías que me brindan junto con mis sobrinas Andrea y Samanta.

También, dedico este trabajo a Rafael Gutiérrez Pérez; quien no solo fue un gran apoyo en mi vida, sino que se convirtió en parte importante de ella; que con su carácter y cariño me encamino a seguir hasta terminar este trabajo.

Es necesario incluir a quienes me acompañaron en este trayecto, todos mis compañeros y amigos de Laboratorio de Nanopolímeros y Coloides a quienes agradezco y dedico La Tesis de Maestría, porque su ayuda y compañía fueron indispensable para la culminación de esta. Bonifacio Alvarado, Mireya Hernández, Rubén Castillo, Edgar Castillo, Martín Cortés, Heriberto Villanueva, José Luis Piza, Oscar Guerrero, Uriel Piedra y Adriana Reyes.

Extiendo la dedicatoria a aquellos que sin estar día a día conmigo, con su comentario, consejo y buen deseo alentaron mi motivación en este trayecto, y sin duda su ayuda oportuna sirvió en la conclusión de este trabajo. Diego Cruz Hernández, Miguel Herrera, Alejandro Flores, Isabel Villagrán, Diana Caraballo, Rodolfo Valle y Mariel Ruiz.

Por último, la dedicatoria no podía faltar al mentor de este proyecto, cuyo ánimo a seguir y progresar estuvo desde el inicio. Dr. Ángel Romo.

Este trabajo ahora culminado, representa más de lo que puedo reconocer y es una completa alegría poder compartir aquí el resultado de arduo trabajo e investigación.

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

PLA	Ácido poliláctico	θ	Ángulo de difracción
PDLA	Ácido poliláctico homopolímero de D láctico	q	Magnitud de la dispersión
PLLA	Ácido poliláctico homopolímero de L láctico	L	Periodo de longitud
PDLLA	Ácido poliláctico con monómeros D y L láctico	G'	Módulo elástico
PLABN	Nanocompuesto PLA-Bentonita	G''	Módulo viscoso
Tg	Temperatura de transición vítrea	Tan	Tangente
Tc	Temperatura de cristalización	δ	Ángulo delta
Tm	Temperatura de fusión	η^*	Viscosidad compleja
NMR	Resonancia Magnética Nuclear	E	Módulo de Young
IR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	H	Dureza Vickers
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido		
TGA	Análisis Termogravimétrico		
WAXS2D	Difracción de rayos X a ángulo bajo con detector en 2 dimensiones		
SAXS	Difracción de rayos X a ángulo alto		
SALS	Difracción de luz a ángulo bajo		
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido		
POM	Microscopía óptica de polarizadores cruzados		
λ	Longitud de onda		
d	Distancia interplanar		

ABSTRACT

In this thesis work, some structural, thermal, mechanical, rheological and morphological studies were carried out on polylactic acid (PLA), a material which study is important given the different applications that can reach. It's about an aliphatic polyester with asymmetrical carbons which ratio is relevant to its thermal transitions and that structurally have special issues over polymer's crystallinity.

PLA it's a biodegradable and biocompatible polymer, which its principal characteristic is that can be produced biotechnologically from 100% renewable sources. This reason has lead PLA to be used in textile industries, medical devices, drug delivery systems and packaging. Therefore, tuning physical properties of polymers is important for a specific application; while for medicine some compatibility and degradation rates are required, in packing industry serves good mechanical properties and low values of gas permeation.

It is well known by scientific literature that when D-lactic content increases, thermal and mechanical properties decreases, affecting its potential application; that's why we have to know polymer's molecular constitution.

This work meets characterization studies carried out on PLA kindly provided by Nature Works, in order to determine polymer's nature and conformation, as well as effect of thermal treatment and Bentonite nanoclays addition over PLA's properties. Thesis target is over crystallization process and mechanic-rheological properties to present a potential material in packaging industry.

Here, characteristic properties of PLA and its nanocomposites were successfully studied, with nanoclays simply incorporated and without material treatments or functionalizations. Studies over aged and recent materials allowed determination of physical properties over 7 months of ambient exposure, issue that hasn't been reported until now for syndiotactic PLA. Crystallization kinetics was determined by hardness measures, where aged materials show important differences. The nanocomposites studies revealed that 3 weight percent of Bentonite added leads to system's exfoliation and therefore reaches mechanical enhancement, while rheological or thermal properties have minimum variations. Incorporation of Bentonite improves thermal stability and also, acts as a nucleating agent, favoring PLA's crystallization in its alpha structures.

RESUMEN

En este trabajo de tesis se realizaron estudios estructurales, térmicos, mecánicos, reológicos y morfológicos sobre el ácido poliláctico (PLA); un material cuyo estudio es importante dadas las diferentes aplicaciones a las que puede aspirar. Se trata de un poliéster de cadena alifática, con carbonos asimétricos cuya proporción es relevante a sus transiciones térmicas y que estructuralmente presenta efectos importantes sobre la cristalinidad.

El PLA es un polímero biodegradable y biocompatible, y tiene la característica de que puede ser producido biotecnológicamente a partir de una fuente 100% renovable, y es por esto que ha sido utilizado para aplicaciones en industrias textiles, en implantes médicos, sistemas de liberación controlada de fármacos y también en la industria del embalaje. Aquí estriba la importancia de moldear las propiedades físicas para una aplicación determinada; mientras que para la industria médica se requiere biocompatibilidad y ciertas tasas de degradación, para la industria del embalaje se necesitan materiales con buenas propiedades mecánicas y bajos valores de permeación de gases. Como muestran los reportes en la literatura aquí presentados, se sabe que cuando incrementa el contenido del monómero D-láctico en la cadena polimérica, las propiedades térmicas y mecánicas del material disminuyen, lo que afecta su potencial aplicación; es por ello que es importante conocer la constitución molecular de PLA.

En este trabajo se reúnen los estudios de caracterización realizados en PLA proporcionado por Nature Works, para determinar la naturaleza y conformación del polímero así como el efecto que tiene el tratamiento térmico y la adición de nanoarcilla bentonita sobre las propiedades de este. El enfoque es sobre la cristalización y propiedades mecánico-reológicas para presentar un material potencial a la industria del embalaje. Aquí, se logró estudiar el sistema y propiedades características de PLA y sus nanocompuestos con Bentonita, misma que se incorporó de manera sencilla y sin ningún tratamiento o funcionalización. Los estudios sobre muestras envejecidas y recientes permitieron observar la evolución de las propiedades físicas de PLA al cabo de 7 meses de exposición a temperatura ambiente, hecho que no se ha visto reportado hasta ahora para PLA sindiotáctico y que por ello, destaca el estudio de este material. La cinética de cristalización se determinó por medidas de dureza, donde encontramos diferencias significativas para las muestras envejecidas. Respecto a los nanocompuestos, se obtuvo la concentración de bentonita óptima (3%) donde las propiedades mecánicas aumentan por la exfoliación del sistema y las propiedades reológicas presentan una variación mínima. La inclusión de bentonita mejoró la estabilidad térmica, e incluso actúa como agente nucleante pues favorece la cristalización de PLA en sus estructuras α .

CONTENIDO

El capítulo 1 reúne la historia, marco teórico e importancia que representa el estudio de polímeros, en especial de PLA y también el uso de la nanotecnología como una herramienta con grandes beneficios en el desarrollo de materiales híbridos con características especiales. Destaca también definiciones importantes que serán abordadas en el trabajo de tesis; mientras que el capítulo 2 describe los objetivos planteados para el proyecto. Como todo trabajo de investigación, hay varios reportes en la literatura que anteceden y justifican este trabajo, mismos que serán descritos en el capítulo 3. El desarrollo experimental y los métodos de análisis se detallarán en el capítulo 4, en especial de la difracción de rayos X e indentación que son herramientas clave para determinar la cristalinidad y estructura cristalina del sistema; cuyo efecto se ve reflejado en la dureza Vickers determinada por microindentación y con la cual puede seguirse la cinética de cristalización del sistema polimérico.

En el capítulo 5 sección A, se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de PLA; comenzando por la determinación de las propiedades térmicas e identificación de vibración de enlaces por espectroscopia infrarroja.

Presento también el caso de películas con 7 meses de envejecimiento a temperatura ambiente, encontrando cambios significativos en las temperaturas de transición y cristalización, producto de la degradación que presenta el material y que está directamente relacionado al peso molecular del material.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (NMR) detallan la arquitectura molecular que presenta el polímero. La microscopía óptica de polarizadores cruzados (POM) se utilizó para seguir la morfología de las lamelas cristalinas y se acopló a una platina de calentamiento para determinar los cambios con recristalización y templado por arriba de la temperatura de transición vítrea durante una hora. Este estudio morfológico se complementa con difracción de luz a ángulo pequeño (SALS). De igual manera, se realizó un ensayo de tensión para obtener el módulo mecánico en la respuesta elástica del material y en esta instancia, el comportamiento visco-elástico fue estudiado por Reología, con la que se pudo obtener los módulos de almacenamiento y pérdida de energía así como la viscosidad del material. Para finalizar, se realizó la difracción de rayos X a ángulo grande (WAXS) para determinar la estructura cristalina y con ello, ver la evolución de las reflexiones que se presentan durante el proceso de cristalización isotérmica. En este caso, se encontró un par de reflexiones cristalinas que no se encuentran reportadas en la literatura, como resultado de este proceso isotérmico y que solo aparecen a partir de cierta temperatura de tratamiento. Se acopló el estudio de microindentación para determinar la dureza y con ello seguir la cinética de cristalización.

En el caso de los nanocompuestos PLA-Bentonita con contenidos del 1 al 7% en peso, los resultados son presentados y discutidos en el capítulo 5 sección B.

Estudios similares a los de PLA son reportados, añadiendo la microscopía electrónica de barrido (SEM), con lo cual observamos la dispersión e interacción de bentonita con la matriz polimérica encontrando un sistema que a concentraciones bajas se encuentra exfoliado/intercalado y a mayor concentración se encuentra en su mayoría como microcomposito. Además se comparan los efectos morfológicos por efecto de la fractura, resultado de un ensayo de tensión y por rotura en nitrógeno líquido. También se aplicó tratamiento térmico a estas muestras y la evolución en la cristalinidad fue potenciada por efecto de la bentonita, determinado por WAXS.

Los ensayos de tensión reflejan el módulo mecánico o módulo de Young, el cual incrementa al 3% de bentonita, donde se encuentra la mejor interacción con la matriz polimérica. La dureza Vickers incrementa conforme el contenido de bentonita, y de igual manera en el tratamiento térmico hasta que el contenido de bentonita alcanza el 5 % y luego de este comienza a decaer.

El capítulo 6 reporta las conclusiones generales obtenidas del estudio sobre PLA y sus nanocompositos con bentonita. En este trabajo se encontró que bentonita actúa como agente nucleante, y que al potenciar este aspecto se induce la cristalinidad de PLA y por ende se incrementa la dureza del material. Mientras que los análisis reológicos demuestran que bentonita a bajas concentraciones actúa como un agente lubricante al disminuir la viscosidad del sistema.

ÍNDICE GENERAL

I. Agradecimientos	
II. Dedicatoria	
III. Lista de siglas, símbolos y abreviaturas	
IV. Abstract	
V. Resumen	
VI. Contenido	
VII. Índice General	

CAPÍTULOS

1. Introducción	
1.1. Generalidades.....	2
1.2. Ácido poliláctico (PLA).....	6
1.2.1. Generalidades del ácido láctico.....	6
1.2.2. Síntesis de PLA.....	7
1.2.3. Aplicaciones de PLA.....	9
1.3. Nanocompositos: mismo medio, mejores y nuevas propiedades.....	13
1.4. Capas de silicato.....	16
1.5. Nanoarcillas y bentonita.....	21
2. Objetivos.....	25
3. Antecedentes	
3.1. Propiedades de PLA.....	26
3.1.1. Ópticas.....	26
3.1.2. Térmicas y cristalización.....	28
3.1.3. Reológicas.....	30
3.1.4. Mecánicas.....	33
3.1.5. Permeación.....	35
3.2. Nanocompositos PLA-Nanoarcillas.....	36
3.3. Justificación.....	43
4. Desarrollo experimental y métodos de análisis	
4.1. Preparación de los materiales.....	45
4.1.1. Estudio de materiales envejecidos.....	46
4.2. Métodos de análisis.....	46
4.2.1. Térmicos.....	46
4.2.1.1. Templado.....	48
4.2.2. Mecánicos.....	49
4.2.3. Reológicos.....	53
4.2.4. Estructurales.....	54
4.2.5. Espectroscopias para identificación molecular.....	58

5. Resultados	62
A. Caracterización de PLA	
5.1. Composición y propiedades térmicas	63
5.1.1. Infrarrojo	63
5.1.2. NMR	65
5.1.3. TGA	67
5.1.4. DSC	68
5.2. Propiedades viscoelásticas	69
5.3. Propiedades mecánicas	71
5.3.1. Ensayos de tensión uniaxial	71
5.3.2. Indentación	72
5.4. Sistema cristalino	74
5.4.1. WAXS2D	74
5.4.2. SAXS	76
5.5. Tratamientos térmicos y cinética de cristalización	77
5.5.1. Evolución estructural vía POM y SALS	77
5.5.2. Evolución cristalina por WAXS2D	79
B. Caracterización de nanocompuestos PLA-Bentonita	
6.1. Propiedades térmicas	88
6.1.1. TGA	88
6.1.2. DSC	90
6.2. Propiedades viscoelásticas	93
6.3. Propiedades mecánicas	96
6.3.1. Ensayos de tensión uniaxial	96
6.3.2. Indentación	99
6.4. Sistema cristalino	101
6.4.1. WAXS2D	101
6.4.2. SAXS	105
6.4.3. Evolución estructural vía POM y SEM	107
6. Conclusiones	113
Referencias	117
Presentaciones y Perspectivas	123

Este trabajo de maestría se realizó bajo la tutoría del Dr. Ángel Romo Uribe en el Laboratorio de Nanopolímeros y Coloides, del Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM, Campus Cuernavaca.

Con la colaboración del Dr. Bonifacio Alvarado Tenorio y la Dra. Araceli Flores.

Agosto 2011 – Julio 2013

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Históricamente, muchas épocas se han caracterizado por los materiales que entonces eran importantes para la sociedad humana (edad de piedra, edad de bronce y la edad de hierro). El siglo XX ha adquirido varias etiquetas de este tipo, incluyendo la *era nuclear* y la *era del petróleo*, sin embargo, el mejor nombre es probablemente la *era del plástico*.¹ Durante este período ningún avance tecnológico, excepto la entrega de energía eléctrica a todos los hogares, ha afectado a nuestras vidas más que el uso generalizado de los plásticos sintéticos en la ropa, los platos, materiales de construcción, automóviles y juguetes, por mencionar algunos. Estos plásticos como se conocen coloquialmente, químicamente se denominan “polímeros”; proveniente del vocablo griego *poli* que significa “muchas” y *meros* que significa “partes o segmentos”. Un polímero es entonces, una sustancia con una elevada masa molecular que se compone de un gran número de unidades estructurales que se repiten. Estas unidades, llamadas monómeros están conectadas entre sí por enlaces químicos covalentes.

Este material, ha estado con nosotros desde inicios de la historia en forma natural; como son el caparazón de la tortuga o la savia de los árboles que producen látex. Al ser procesados con calor y presión se obtuvieron artículos útiles como adornos para el cabello y joyería. Es así, como los polímeros naturales comienzan a ser modificados químicamente durante la década de 1800 para producir nuevos materiales; los más famosos de ellos el caucho vulcanizado (resultado de la reacción de entrecruzamiento del caucho con azufre por Charles Goodyear), nitrocelulosa (*guncotton*) y celuloide, destacando también la primera fibra sintética *Rayón* desarrolla en 1894, y el primer polímero semi-sintético *Bakelita* en 1909. Incluso con estos descubrimientos, no fue sino hasta la segunda guerra mundial que tomó lugar cambios significativos en la industria de polímeros. Antes de la segunda guerra mundial, las sustancias naturales estaban disponibles, por lo tanto, los productos sintéticos que se desarrollaban no eran una necesidad.²

Una vez que el mundo cayó en guerra, se cortaron las fuentes naturales de látex, lana, seda y otras materias; haciendo crítico el uso de productos sintéticos. Durante este periodo, se utilizó nailon, acrílicos, neopreno, polietileno, SBR (Styrene-Butadiene-Rubber) y otros polímeros que reemplazaron a los naturales que no estaban disponibles. Se lograron grandes desarrollos durante este periodo, como lo son Kevlar™, capaz de detener una bala y que además se utiliza como reforzante de neumáticos; Nomex™ utilizado en prendas resistentes al fuego; Merlon™ y Lexon™ sustituyendo el vidrio en muchos productos de automoción, tales como las luces traseras. Desde entonces, la industria química ha crecido y evolucionado en una de las industrias de más rápido crecimiento en los Estados Unidos y en el mundo.

Alrededor de 10,000 compañías están activas en polímeros sintéticos en USA; divididas en:

1. Productoras. Más de 200 empresas producen el "grueso" de polímeros que son utilizados por los otros dos grupos de empresas; es decir, producen los polímeros a granel en grandes cantidades.
2. Procesadoras. Las procesadoras pueden especializarse en el uso de polímeros seleccionados, tales como polipropilenos, polietilenos, o nailons; en un modo particular de procesamiento, o en la producción de determinados mercados tales como películas, láminas, laminados, adhesivos, o recubrimientos.
3. Fabricantes. La gran mayoría de empresas se dedican a la fabricación y el acabado de polímeros que contienen productos.

El campo de polímeros es extenso, tanto en industria como en investigación, para desarrollar nuevos materiales así como en la mejora de propiedades de los ya existentes; una vez estudiados puede extrapolarse su aplicación a las necesidades del ser humano con el objetivo de optimizar sus funciones.³

1.1. Generalidades

En los polímeros con carbonos quirales (asimétricos), la estereoquímica se representa con la tacticidad y se distinguen 3 tipos de arreglos (fig. 1.1): isotáctico (sustituyentes se encuentran siempre en la misma posición), sindiotáctico (sustituyentes se encuentran alternados uno respecto del otro) y atáctico (los sustituyentes no se encuentran en un orden particular).

El arreglo geométrico de los enlaces no es la única forma en que un polímero puede variar. Un polímero ramificado se forma cuando hay cadenas laterales unidas a la cadena principal y se distinguen dos clasificaciones principales (fig. 1.2).

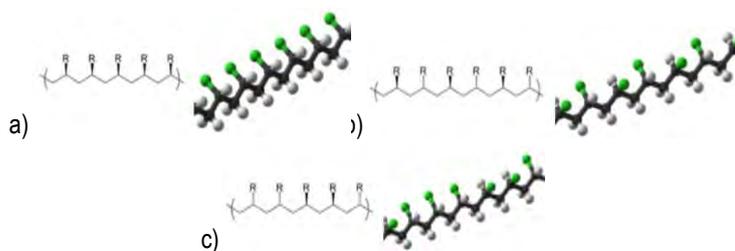


Fig. 1.1. Representaciones de los tipos de tacticidad en polímeros; en a) isotáctico, b) sindiotáctico y c) atáctico.

Los *Homopolímeros* son aquellos que consisten de un mismo tipo de monómero y son *copolímeros* aquellos que consisten de 2 o más diferentes tipos de monómeros, dentro de los que destacan tres tipos: aleatorio, de bloque (con bloques de polímeros del mismo tipo) y de inserción (con una cadena polimérica principal y ramificaciones de otros monómeros). La forma molecular y la manera en que las moléculas se arreglan en un sólido, son factores importantes en la determinación de propiedades de los polímeros. Desde los polímeros que se desmoronan al tacto a los utilizados en los chalecos antibalas, la estructura molecular de la conformación y orientación de los polímeros pueden tener un efecto importante sobre las propiedades macroscópicas de los materiales.

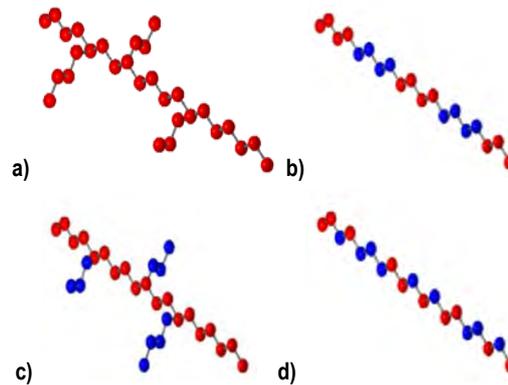


Fig. 1.2. Ejemplo de la estructura de a) Homopolímero, b) CP aleatorio, c) CP de bloque, d) CP de inserción.

Si bien los metales se caracterizan por presentar estructuras ordenadas o cristalinas, los polímeros suelen presentar estructuras amorfas, ya que la tendencia a cristalizar es inferior en estos materiales. Sin embargo es posible hallar combinaciones de ambos tipos de agrupaciones en algunos polímeros, coexistiendo una parte amorfa (en que las cadenas no guardan ningún tipo de orden) con otra parte cristalina, en la que se encuentran grupos de largas cadenas plegadas sobre sí mismas, como se muestra en la figura 1.3.

Cuanto más cristalino es un polímero, mayor es su densidad, a causa de la compactación en el ordenamiento de cadenas. También se observa que un alto grado de cristalinidad va acompañado de un incremento en la rigidez y en la resistencia. Por otro lado, cuanto más amorfa es una estructura polimérica, más transparente es el material, con lo cual se puede decir que el incremento de cristalinidad se traduce en una mayor opacidad.⁴

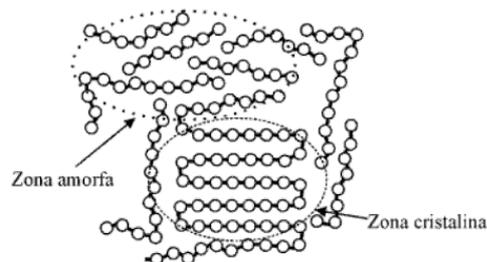


Fig. 1.3. Estructura polimérica que presenta una región cristalina rodeada de cadenas no ordenadas (región amorfa).

Los cristales característicos denominados *cristalitas* o *lamelas* de los polímeros son pequeñas y normalmente se organizan en estructuras piramidales más grandes y de poco espesor llamadas *esferulitas* que pueden ser vistas sin ayuda del microscopio, o como estructuras en cruz de malta con luz polarizada, y prismas cruzados de Nicol si se usa un microscopio, como se ve en la fig. 1.4. Una vez descritas las conformaciones de la cadena y los arreglos que pueden tener, se pueden determinar las temperaturas características en polímeros, denotadas por una transición de fase. Estos son la temperatura de *transición vítrea* (T_g); por debajo de esta temperatura, los polímeros suelen ser rígidos mientras que por encima, se favorece la movilidad de los segmentos de las cadenas poliméricas, con lo que el polímero puede adquirir un grado de flexibilidad tanto mayor cuanto menos reticulada esté su estructura.



Fig. 1.4. Patrón en cruz de Malta de las esferulitas vistas en un microscopio de luz polarizada con prismas de Nicol cruzados en un polímero similar a la silicona. Las esferulitas grandes y pequeñas son el resultado de la cristalización a diferentes temperaturas.

Existen modos de vibración y de torsión que no permanecen en una misma conformación molecular durante mucho tiempo. Cuando alcanzan la temperatura adecuada, han ganado la suficiente energía como para adoptar una disposición sumamente ordenada, que llamamos cristales y la temperatura a la que ocurre se denomina *temperatura de cristalización* (T_c). Así, el calor puede permitir que se formen cristales en un polímero. Cuando se alcanza la *temperatura de fusión* (T_m) del polímero los cristales poliméricos comenzarán a separarse, es decir, se funden. Las cadenas abandonan sus arreglos ordenados y comienzan a moverse libremente.

Estas transiciones pueden analizarse mediante técnicas como calorimetría diferencial de barrido (DSC) o análisis térmico diferencial (DTA), obteniendo gráficos como el que se muestra en la figura 1.5. De hecho, no todos estos eventos térmicos estarán presentes para todos los polímeros. La depresión que forma la cristalización y el pico de fusión sólo aparecerá en los polímeros capaces de formar cristales. Los polímeros completamente amorfos, no exhibirán ni cristalización ni fusión. Pero los polímeros que contengan dominios tanto cristalinos como amorfos (semicristalinos), mostrarán todas las transiciones descritas.⁵

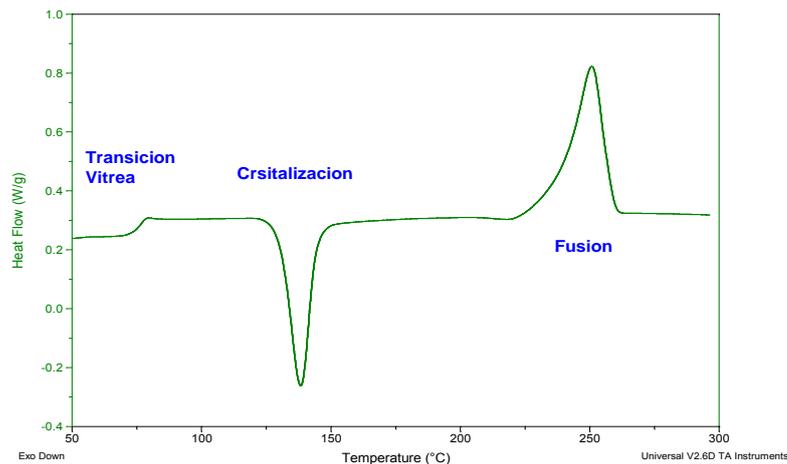


Fig. 1.5. Termograma de polietileno tereftalato (PET) obtenido por calorimetría diferencial de barrido, calentando a 20°C/min bajo atmósfera de nitrógeno seco.

En el caso de la transición vítrea, no hay ninguna depresión, como así tampoco ningún pico. Esto es porque durante la transición vítrea, no hay calor latente entregado o absorbido.

Lo único que se observa en la temperatura de transición vítrea es un cambio en la capacidad calorífica del polímero. Por su respuesta a la temperatura, los polímeros se dividen en dos grupos: termoplásticos y termofijos. La mayoría de los polímeros son termoplásticos; los cuales a temperatura ambiente son plásticos o deformables, se derriten cuando se calientan y se endurecen en un estado vítreo cuando se enfrían lo suficiente. Los más usados son el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el poliestireno (PS), el polimetilmetacrilato (PMMA), el policloruro de vinilo (PVC), el politereftalato de etileno (PET), el teflón (o politetrafluoretileno, PTFE) y el nailon (un tipo de poliamida). Los termoplásticos pueden sufrir ciclos de frío y calor repetidamente, esta cualidad los vuelve reciclables. Los termofijos o termoestables son plásticos que una vez moldeados no pueden modificar su forma, y por lo tanto no pueden ser reciclados. Bajo efecto de la temperatura, en vez de fundir comenzarán a degradarse. Los ejemplares de estos materiales son el caucho natural vulcanizado, la baquelita, melanina, resina epoxi (utilizada como adhesivo y en plásticos reforzados), poliuretanos y siliconas.

Cada polímero tiene diferentes características, pero la mayoría de ellos presenta atributos como:

1. Resistencia a químicos. Considerando los productos de limpieza que hay en casa y que son empacados en plástico, se requiere que el empaque no reaccione con la sustancia que va a contener.
2. Pueden ser aislantes térmicos o eléctricos. La resistencia térmica es evidente en la cocina, con los mangos de las ollas y sartenes hechos de polímero así como los recipientes para microondas. La resistencia eléctrica debe requerirse en materiales que se usaran para revestimiento de cables y enchufes eléctricos.
3. Son ligeros y a la vez fuertes. Por ejemplo en los chalecos antibalas, se requiere que sean ligeros para poder cargar con ellos y además sean lo suficientemente fuertes para disipar la energía por el impacto de las balas.
4. Pueden ser procesados de varias maneras. Los plásticos pueden ser moldeados en botellas o en el cuerpo de un carro, o pueden mezclarse con disolventes para convertirse en un adhesivo o pintura.

Los plásticos han reemplazado un gran número de sustancias naturales, por ejemplo en la manufactura de las teclas de un piano y las bolas de billar, donde se ha reemplazado el marfil, preservando así la supervivencia del elefante. Con este tipo de ventajas no es de extrañar que gran parte de lo que vemos a nuestro alrededor sea de plástico. De hecho, su bajo costo, peso ligero, fuerza y adaptabilidad a diseño para satisfacer una variedad de aplicaciones han dado lugar a un fuerte crecimiento año con año en su producción y uso.

Al aplicar nuevas metodologías en la optimización de funciones, como lo es el desarrollo de plásticos, debe tomarse en cuenta también el factor ambiental. Los plásticos se deterioran pero nunca se descomponen completamente, pero tampoco lo hace el vidrio, papel o aluminio; los plásticos constituyen en peso el 9.9% de la basura comparado con papel que representa el 39%, vidrio y metales 13%. Los polímeros son entonces, materiales versátiles con la capacidad de sustituir a otros (metales, cerámicos), por sus bajos costos de procesabilidad, baja densidad, y por la amplia gama de propiedades que presentan.⁶

Son además materiales que pueden ser reciclables y reutilizables a modo de disminuir el impacto ambiental. Las bondades de los polímeros son innumerables, más allá de querer limitar su aplicación a la preservación de energía en sustitución de otros materiales, son también utilizados en campos de medicina, agricultura, textiles e incluso alimentos. Y es precisamente, la naturaleza orgánica de los polímeros el principal factor que hace a la mayoría de estos materiales reciclables, reutilizables, biodegradables y biocompatibles; características y aplicaciones con alto valor agregado.

1.2. Ácido poliláctico (PLA)

1.2.1. Generalidades del ácido láctico

El ácido láctico es utilizado ampliamente en la industria alimenticia, química, farmacéutica, del plástico, textil, la agricultura, la alimentación animal, entre otros; sin embargo, la aplicación más interesante del ácido láctico radica en la posibilidad que ofrece de producir ácido poliláctico (PLA). El ácido láctico, ácido 2-hidroxipropanoico, es el ácido carboxílico más simple con un átomo de carbono asimétrico. Puede producirse por fermentación anaeróbica de substratos orgánicos, con microorganismos como hongos y bacterias.

El ácido láctico obtenido de la fermentación es ópticamente activo, y se pueden encontrar dos enantiómeros (isómeros ópticos, fig. 1.6) debido a que es una molécula quiral. Uno es el dextrógiro ácido D-(-)-láctico o d-ácido láctico (en este caso, el ácido (R)-láctico)]; el otro es el levógiro ácido L-(+)-láctico o l-ácido láctico (en este caso, ácido (S)-láctico), que es el que tiene importancia biológica.^{7,8}



Fig. 1.6. Isómeros configuracionales del ácido láctico.

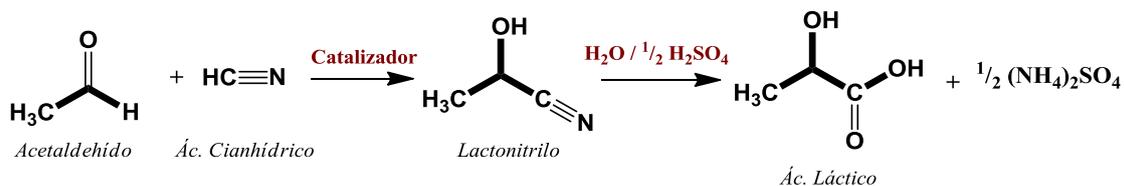


Fig. 1.7. Síntesis química de ácido láctico racémico.

Además existe la forma racémica constituida por fracciones equimolares de las formas D(-) y L(+). A diferencia del isómero D(-), la configuración L(+) es metabolizada por el organismo humano. Ambas formas isoméricas del ácido láctico pueden ser polimerizadas y se pueden producir polímeros con diferentes propiedades dependiendo de la composición. En la tabla 1 se resumen las propiedades del ácido láctico. El ácido láctico puede ser obtenido por vía química o biotecnológica. La producción química, está basada en la reacción de acetaldehído con ácido cianhídrico (HCN) para dar lactonitrilo, el cual puede ser hidrolizado a ácido láctico (fig. 1.7). La

síntesis química tiene la desventaja que el ácido láctico producido es una mezcla de ácido láctico D y L ópticamente inactivo, por lo cual el 90% del ácido láctico producido en el mundo es elaborado por vía biotecnológica.⁹

Tabla 1. Propiedades del ácido láctico.⁹

Fórmula	C ₃ H ₆ O ₃
Peso molecular	90,08 g/mol
Índice de refracción	1,4414
Punto de fusión	L(+) y D(-) 52,8 a 54 °C
Punto de ebullición	125-140 °C
Gravedad específica	1206
Calor de combustión	3616 cal/g
Viscosidad	40,33 mNsm ⁻²
Densidad	1,249
Constante dieléctrica	22ε
Ka	1.38x10 ⁻⁴

La producción biotecnológica (fig. 1.8) está basada en la fermentación de sustratos ricos en carbohidratos por bacterias u hongos y tiene la ventaja de formar enantiómeros D(-) o L(+), ópticamente activos.



Fig. 1.8. Producción biotecnológica de ácido láctico.

Este proceso depende del tipo de microorganismo utilizado, la inmovilización o recirculación del mismo, el pH, la temperatura, la fuente de carbono y nitrógeno, el modo de fermentación empleado y la formación de subproductos.

1.2.2. Síntesis de PLA

Un impedimento importante en el desarrollo del PLA (fig. 1.9) ha sido el elevado costo de producción. Pero gracias a los avances en la fermentación de la glucosa para obtener ácido láctico, se ha experimentado una bajada importante el costo de producción del ácido láctico y por consiguiente, un interés creciente en el polímero. Se han desarrollado dos vías fundamentales para convertir el ácido láctico en polímeros de alto peso molecular.

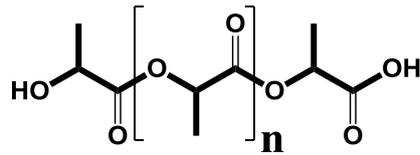


Fig. 1.9. Estructura del ácido poliláctico (PLA).

En 1932 Wallace Carothers¹⁰, científico de Dupont, obtuvo un producto de bajo peso molecular calentando ácido láctico al vacío, proceso patentado en 1954, se trata de la policondensación directa del ácido láctico al vacío, lo cual favorece la remoción de agua produciendo PLA oligomérico por deshidratación. El problema con este método es, como lo observó Carothers, el bajo peso molecular de PLA producido. Se puede atribuir esta situación principalmente al mecanismo de reacción, ya que por deshidratación puede producirse el diéster cíclico (anillo de lactida) que con remanentes de agua puede retornar al precursor, retrasando la producción del polímero (fig. 1.10), es decir, existe en equilibrio.¹¹ La producción de PLA por éste método resulta ineficiente y tiene pocos factores para redirigir el equilibrio hacia la formación del polímero. Sin embargo, este proceso ha sido modificado con el objetivo de optimizar esta producción, como lo es una evaporación asistida, uso de catalizadores, atmósferas inertes, entre otros.

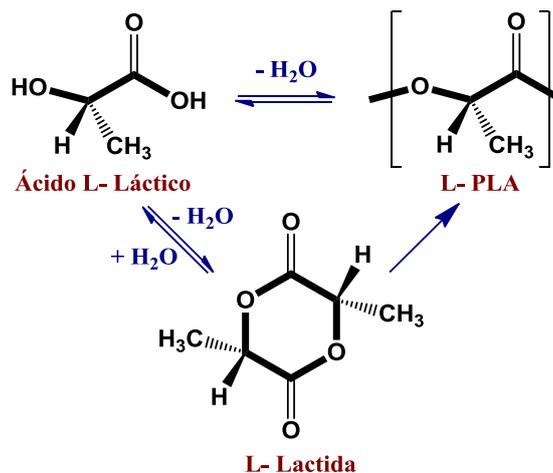


Fig. 1.10. Producción de PLA por condensación directa, desarrollado por Carothers.

En la literatura se reporta la policondensación en diferentes disolventes al vacío para que forme el azeótropo agua-disolvente, como Dutkiewicz et al¹², quienes realizan la deshidratación de ácido láctico con posterior destilación del residuo usando un catalizador de estaño y un sistema de adición continua de disolvente, obteniendo PLA de peso molecular entre 26,000 y 40,000 g/mol en una reacción de 36 horas. Una de las principales desventajas (como describen otros reportes) es que el método de policondensación se realiza en tiempos relativamente largos. Cargill¹⁰ estudiando este proceso, encuentra una mejor manera de producir PLA, proponiendo la formación del diéster cíclico de ácido láctico antes de obtener el polímero final. La deshidratación del ácido láctico, llevará también a la formación de oligómeros de PLA, que teniendo grupos terminales OH pueden todavía reaccionar para formar diésteres cíclicos (*lactida*) en el mismo oligómero.

Esto ocurre por un mecanismo de depolimerización incrementando la temperatura de policondensación, reduciendo la presión y utilizando un catalizador organometálico, resultando en una mezcla de estereoisómeros de lactida. La mezcla de lactidas es purificada por destilación al vacío, puesto que su composición determina las propiedades del producto final. En un paso final, el polímero de alto peso molecular se produce por polimerización catalítica por apertura del anillo de la lactida (fig. 1.11). Los monómeros remanentes se remueven por vacío y se reciclan. El proceso de apertura de anillo de lactida es dirigido termodinámicamente por la liberación de la tensión anular y la conmutación de conformación del éster *E* a *Z* al abrir el anillo.¹²

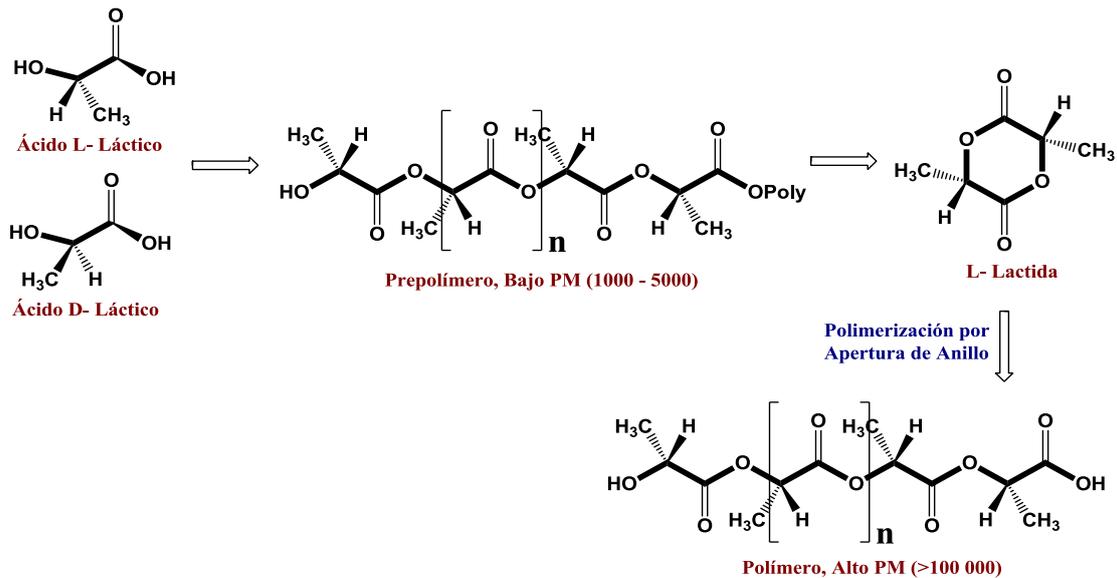


Fig. 1.11. Producción de PLA por el método de Cargill.

La mayoría de los trabajos derivados de este método presentan modificaciones para obtener PLA de alto peso molecular, parámetros como: tipo y cantidad de catalizador, control de temperatura y vacío, tiempo de polimerización, peso molecular de los oligómeros de PLA, uso de iniciadores como alcoholes, procesos de purificación. Al tener un precursor que es quiral, quizá el factor más importante a considerar, es aquello que regula la tacticidad del polímero. Este factor puede ser controlado por el tipo de catalizador, que puede hacer el acoplamiento de cadenas específicamente. Es extensa la literatura acerca de la producción de este polímero; pues como se ha visto, posee grandes aplicaciones moduladas por la estructura molecular del polímero, tanto por peso molecular y tacticidad (que al mismo tiempo da la cristalinidad característica) por mencionar unos ejemplos; finalmente son los factores involucrados en el proceso de polimerización los que permiten “moldear al polímero”.

1.2.3. Aplicaciones de PLA

Una de las principales rutas de degradación de PLA es la ruptura del enlace éster por hidrólisis que conduce a una reducción sucesiva de peso molecular. PLA se degrada inicialmente por hidrólisis y su degradación puede ser acelerada in vivo por la presencia de enzimas, lo cual conlleva a la liberación de sus respectivos monómeros (ácido láctico en este caso).

Estos monómeros son incorporados dentro de los procesos fisiológicos a nivel celular (fig. 1.12), donde continúa su degradación y da inicio a la ruta metabólica.

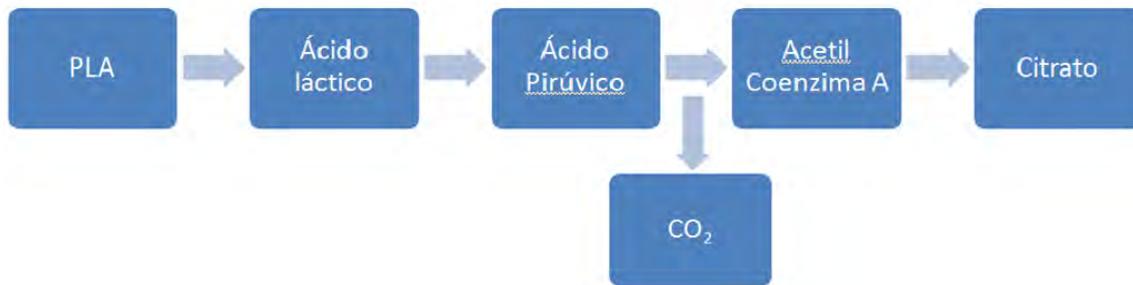


Figura 1.12. Esquema de degradación del ácido poliláctico en el organismo.

La ruta metabólica del ácido láctico comienza con la transformación de lactato a piruvato por la acción de la enzima lactato dehidrogenasa, una vez convertido en piruvato, éste sufre una decarboxilación oxidativa para producir acetilcoenzima A. Esta molécula puede entrar en el ciclo del ácido tricarbóxico (o ciclo del ácido cítrico), el cual se lleva a cabo a nivel mitocondrial obteniéndose como resultado ATP por fosforilación oxidativa más agua y dióxido de carbono, los cuales son eliminados en la respiración y excretados por los riñones. Esta degradabilidad junto con su biocompatibilidad son las razones de por qué PLLA ha sido usado ampliamente en las últimas cuatro décadas para propósitos de aplicaciones médicas incluyendo la sutura y andamios para ingeniería de tejidos. La ingeniería de tejidos, se basa en generar tejidos a partir de células del mismo paciente cuyo crecimiento es guiado in situ mediante andamios reabsorbibles, es decir, se definen estructuras químicas que mimeticen el ambiente in vivo en el cual las células existen naturalmente y estimularlas para formar tejido (fig. 1.13).

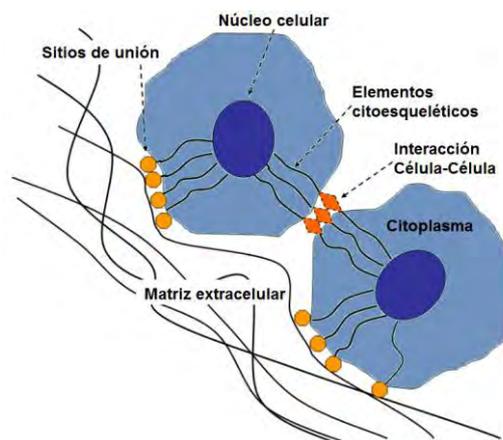


Fig. 1.13. Interacción de las células con la matriz extracelular, que puede consistir de una colección de macromoléculas que sirvan como el principal componente estructural del cuerpo. Estas matrices pueden ser las membranas poliméricas.

PLLA (compuesto de monómeros L-Láctico) de alto peso molecular ha sido utilizado en productos ortopédicos como materiales para la fijación de huesos; mientras los de bajo peso molecular se utilizan especialmente para degradar rápidamente biomateriales como los utilizados para los sistemas de liberación controlada de fármacos.¹³

Por ejemplo, MA InVivo Therapeutics¹⁴ está desarrollando un nuevo paradigma de atención a las lesiones de médula espinal (fig. 1.14). InVivo tiene la intención de crear un esqueleto de polímero biocompatible para soportar una médula espinal dañada con el fin de detener el tejido de cicatrización después de la lesión.¹⁴

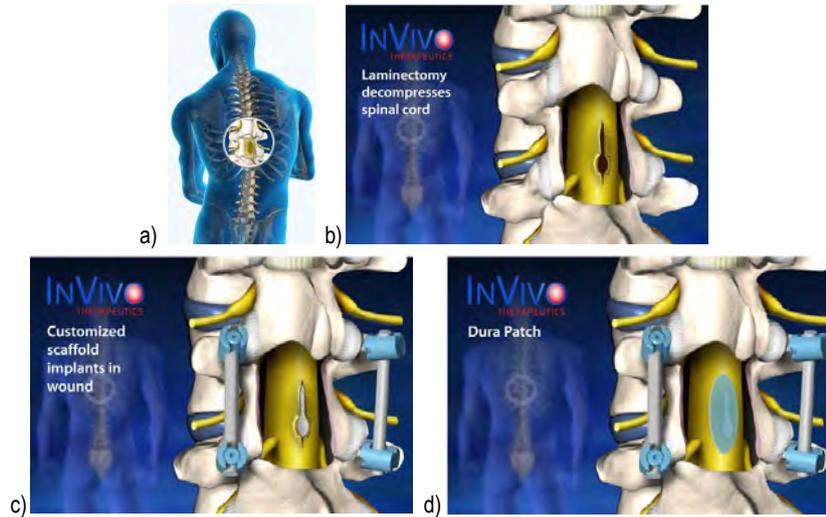


Fig. 1.14. Evolución de un andamio polimérico en el tratamiento de a) lesiones en la médula espinal, b) La laminectomía descomprime la médula espinal, c) el andamio modificado se implanta en la herida, d) por último, se coloca un parche que cubra el andamio.

Mientras que la rápida degradación hidrolítica del PLA es una ventaja para usos médicos, esta propiedad se convierte en un principal inconveniente para aplicaciones de embalaje de alimentos. PLA cumple con muchos requisitos como un termoplástico de embalaje y ha sido propuesto como una resina de productos básicos para aplicaciones generales de embalaje. En este tema, se enfoca mucha atención en las propiedades de barrera hacia vapor de agua, dióxido de carbono y oxígeno.



Fig. 1.15. Aplicaciones del ácido poliláctico, principalmente en el ámbito del embalaje.

El embalaje activo ha sido una de las innovaciones más importantes en el empaquetamiento de alimentos en los últimos años (fig. 1.15). Su objetivo es responder a las expectativas del consumidor en cuanto a frescura y productos alimenticios. El embalaje activo promueve las interacciones con la comida con el fin de extender la vida útil, mejorar las propiedades sensoriales o bien, inhibir el deterioro por microorganismos. El correcto balance se encuentra entre la durabilidad del empaque necesario para la preservación del alimento a empaquetar durante su vida útil, y la biodegradabilidad esperada al final de su ciclo de vida. La adición de nanocompositos en PLA puede proveer propiedades de barrera para aplicaciones en alimentos, así como incrementar las condiciones de degradación en composta.¹⁵

Dentro de la industria textil, las aplicaciones del PLA son conocidas para la creación de telas empleadas en la tapicería, la elaboración de trapos y la confección de toldos y cubiertas resistentes a la luz UV. La fibra de PLA tiene un número de características que son similares a muchas otras fibras termoplásticas.¹⁶ La única propiedad en comparación es que es la única fibra de recursos naturales anualmente renovables. Sus propiedades mecánicas son consideradas muy similares al convencional PET y es probablemente debido a su bajo punto de fusión. Shimadzu¹⁷ desarrolló en 1992 el polímero biodegradable Lacty™ partiendo de ácido láctico biodegradable para fabricar filmes y plásticos. La colaboración Shimadzu-Kanebo¹⁷ hizo posible la preparación de un polímero “calidad fibra” PLA (PLLA) y más tarde Kanebo¹⁸ desarrolló la fibra Lactron y™ aplicando su propia tecnología. Ambas compañías continúan colaborando en el desarrollo de nuevos polímeros calidad fibra procediendo a la modificación del polímero base en el sentido deseado. El PLLA es el más prometedor de los polímeros biodegradables ya que en su preparación se parte de productos agrícolas que no aumentan el contenido de CO₂ atmosférico, y sus propiedades y comportamiento son superiores a los de los otros polímeros biodegradables (posee las mayores temperaturas de fusión y de transición vítrea) (Tabla 2).¹⁸

Tabla 2. Características de algunos polímeros biodegradables desarrollados para la industria textil.¹⁸

Polímero	Tm (°C)	Tg (°C)	Compañía	Denominación
Ácido poliláctico (PLLA)	175	58	Shimadzu Kanebo Mitsutoatsu Dainihou Ink	Lacty Lactron (fibra) Lacea
Poli-3-Hidroxibutirato co valerato (PHB/V)	177	2	Monsanto	Biopol
Poli-butilensuccinato (PBS)	115	-38	Showa High Polymer	Bionelle
Poli-caprolactona (PCL)	60	-60	Dai-Cell Chem	Placcell
Almidón modificado	--	--	Nihon Gosei Chisso	Mater-Bi Novon

Se tienen 4 tipos de ácidos polilácticos disponibles para empaquetar, cada uno de ellos con características especiales. El 4041D con gran estabilidad hasta los 130°C, 4031D que también se utiliza a gran temperatura hasta 130°C, 1100D utilizado para hacer tazones, las cajas de las papas fritas, empaquetado de congelado vegetal y por último 2000D que se utiliza en envases transparentes de alimentos, para fabricar tazas y envases de leche.¹⁸

1.3. Nanocompositos: mismo medio, mejores y nuevas propiedades

Los polímeros son materiales con una variedad aparentemente limitada de características y colores, pero estas propiedades inherentes pueden ser reforzadas por una amplia gama de aditivos para ampliar sus usos y aplicaciones. La Nanotecnología ha cobrado increíble importancia y vasto número de aplicaciones en muchas áreas durante las últimas 2 décadas. Fundamentalmente, la nanotecnología depende de la existencia o abastecimiento de nuevos nanomateriales que forman el prerrequisito para todo progreso en esa nueva e interdisciplinaria área de la ciencia y tecnología.^{19, 20}

Los nanocompositos pueden ser considerados como estructuras sólidas con distancias dimensionalmente repetidas a escala nanométrica entre las diferentes fases que constituyen la estructura. Estos materiales consisten típicamente de un sólido inorgánico (huésped) que contiene un componente orgánico o viceversa. O pueden consistir de dos o más fases inorgánicas/orgánicas en alguna forma combinatoria con la restricción de que al menos alguna de las fases o características estén en el orden de nanómetros.^{21, 22, 23}

Los nanocompositos poliméricos (PNCs) han sido un área de intensa investigación industrial y académica en los pasados 20 años. Los PNCs representan una alternativa radical a los polímeros “de relleno” o mezclas de polímeros. En contraste con los compuestos convencionales, donde el reforzamiento está en el orden de micrometros, los PNCs se caracterizan por constituyentes discretos del orden de algunos nanometros, 10 000 veces más finos que el cabello humano. El valor de la tecnología de los PNCs no está basada exclusivamente en las mejoras mecánicas del polímero puro ni el reemplazo directo del relleno actual o tecnología de mezcla. En su lugar, la importancia de los PNCs proviene de proveer propiedades de valor añadido que no están presentes en los polímeros puros, sin sacrificar su procesabilidad inherente ni sus propiedades mecánicas y sin añadir exceso del peso del material (fig. 1.16).²⁴

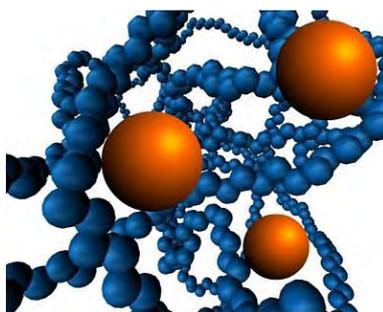


Fig. 1.16. Representación esquemática de un nanocomposito, compuesto de nanopartículas embebidas en una matriz polimérica.

¿Qué es lo característico de los nanorellenos comparados con los tradicionales a escala micrométrica, y cómo se comparan las contrapartes macroscópicas? La diferencia más obvia es el tamaño. Por ejemplo, nanopartículas muy pequeñas no dispersan significativamente la luz, y así es posible hacer compositos con propiedades eléctricas o mecánicas alteradas que mantienen su claridad óptica. Además, un tamaño pequeño implica que las partículas no crean concentraciones de esfuerzos y de esta manera la ductilidad del polímero no se compromete.²⁴ El tamaño pequeño de los nanorellenos también puede conducir a propiedades únicas por sí mismos. Por ejemplo, los nanotubos de capa simple son moléculas esencialmente, libres de defectos, con un módulo de 1 TPa y fuerza tan alta como 500 GPa. Las partículas de monocristal que son ópticamente activas pero inmanejables a escala macroscópica, pueden combinarse en polímeros para alcanzar la ganancia de pureza óptica del material y la facilidad de procesamiento que ofrece el polímero.

Además del efecto del tamaño, el tamaño pequeño de los rellenos lleva a una gran área interfacial en los compositos. La interfase controla el grado de interacción entre el relleno y el polímero y por ende, las propiedades. Por lo tanto, el gran reto en el desarrollo de nanocompositos poliméricos debe ser como controlar la interfase. Como se define en compositos tradicionales, la región interfacial es la región que comienza con el punto en una fibra en el que las propiedades difieren de las del relleno en grueso y termina en el punto en la matriz en el que las propiedades son las mismas que las de la matriz en el grueso. El tamaño de la interfase ha sido reportado que puede ser tan pequeño como 2 nm o tan largo como 50 nm. Incluso si la región interfacial es de algunos nanómetros, la matriz polimérica muy rápidamente presenta un comportamiento diferente del grueso. Si la región interfacial es más extendida, entonces el comportamiento de la matriz polimérica puede alterarse a muchas menores cargas. Por lo tanto, controlando el grado de interacción entre el polímero y el nanorelleno, se pueden controlar las propiedades de la matriz completa.¹

Las propiedades de los PNCs están entonces determinadas principalmente por la interacción entre las fases y entre las interfases de los componentes. Por ser bloques o estructuras reforzantes de tamaño nanométrico su interacción con las cadenas poliméricas se establece a nivel molecular y por tanto el reforzamiento es altamente eficiente. Además, el área superficial de estos nanoreforzantes es mucho mayor que los reforzantes convencionales permitiendo una mayor interacción entre los nanoreforzantes y las cadenas poliméricas. Así, el mejoramiento de las propiedades mecánicas podría obtenerse a una concentración más baja comparada con el uso de concentraciones de reforzantes convencionales. Por tanto se esperaría que el mecanismo de reforzamiento fuera totalmente diferente al mecanismo de los reforzantes convencionales por lo que este tema de investigación apenas se encuentra en su etapa inicial.

Para implementar las nuevas propiedades de los nanocompositos, los métodos de procesamiento que conduzcan a controlar la distribución del tamaño de partícula, la dispersión e interacciones interfaciales son críticos.

Las tecnologías de procesamiento para nanocompositos son diferentes de aquellos compositos con rellenos a escala micrométrica, y los nuevos desarrollos en el procesado de nanocompositos estan entre las razones de su reciente éxito. Evidentemente, los nanomateriales tienen propiedades específicas que son características de esta clase de materiales, y que se basan en los efectos superficiales y cuánticos. La nanoescala enfrenta oportunidades únicas para crear combinaciones de materiales realmente revolucionarias.²⁶

Con el rápido desarrollo de nanotecnologías y nanomateriales desde los años 90s, se han llevado a cabo estudios en nanocompuestos basados en polímeros con el objeto de encontrar las alternativas a los compositos tradicionales, enfocadas principalmente en propiedades mecánicas y multifuncionales, así como la dispersión del relleno. Las propiedades de los termoplásticos, que muestran mejoras sustanciales debido a la incorporación de nanopartículas, incluyen:

- Propiedades mecánicas como fuerza, modulo y estabilidad dimensional
- Disminución en la permeabilidad de gases o agua
- Estabilidad térmica
- Retardancia a la flama y reducción de emisiones de humo
- Resistencia química
- Apariencia superficial
- Conductividad térmica y eléctrica
- Claridad óptica en comparación con los polímeros rellenos convencionalmente

Tradicionalmente, las tentativas de compositos o mezclas en materiales multifuncionales imponen una compensación entre el funcionamiento deseado, propiedades mecánicas, costo y procesabilidad. Sin embargo, para los PNCs se reportan propiedades comparables y mejoradas por mucho de las comunes para rellenos tradicionales, conteniendo sustancialmente menos relleno (1 a 5 %V) permitiendo así mayor retención de la procesabilidad inherente y dureza del material puro. El desarrollo de PNCs debe tener balance simultáneo en cuatro áreas fundamentales: selección de constituyentes, tratamiento rentable, fabricación y diseño. Para los PNCs, un completo entendimiento de estas áreas y sus independencias están todavía en sus inicios, y finalmente se desarrollarán muchas perspectivas, determinadas por la aplicación final del PNC específico.

Entre varias nanopartículas, las arcillas, nanotubos de carbono y nanosílica son las más utilizadas en la mejora de propiedades físicas, mecánicas y térmicas de los polímeros.²⁷ Así, los PNCs han ganado interés en la investigación a nivel mundial en los últimos años para el desarrollo de materiales poliméricos con propiedades mejoradas/deseadas por la incorporación de estos materiales a nanoescala dentro de una matriz polimérica.

Una dispersión uniforme de nanopartículas produce un área interfacial por volumen muy grande entre el nanoelemento y el polímero huésped.²⁸ Esta gran área interfacial interna y las dimensiones nanoscópicas de los nanoelementos, distingue fundamentalmente a los PNCs de los compositos tradicionales. Las diferencias que proporcionan estas nanopartículas a diferencia de los rellenos clásicos¹, son principalmente:

1. Bajo umbral de percolación ($\sim 0.1-2\% \text{Vol}$)
2. La correlación partícula-partícula (orientación y posición) se alcanza a bajas fracciones de volumen ($\phi_c < 0.001$)
3. Alta densidad de partículas por volumen de partícula (10^6-10^8 partículas/ μm^3)
4. Extensiva área interfacial por volumen de partículas (10^3-10^4 m^2/ml)
5. Distancias cortas entre partículas (10-50 nm a $\phi \sim 1-8\% \text{Vol}$)
6. Escalas de tamaño comparables entre la inclusión rígida de la nanopartícula, la distancia entre partículas y el volumen de relajación de las cadenas poliméricas.

Los nanomateriales se clasifican en tres categorías, dependiendo de las dimensiones de las partículas dispersadas.

- a) Nanopartículas: cuando las tres dimensiones de las partículas están en el orden de nanómetros, se denominan partículas isodimensionales. Incluyen nanopartículas esféricas, nanogranulados y nanocristales.
- b) Nanotubos y nanofibras: cuando dos dimensiones están en la escala de nanómetros y la tercera es mayor, formando una estructura elongada. Incluyen nanotubos de carbono, barbas de celulosa y nanotubos de sílica y titanio.
- c) Nanocapas: son las partículas que se caracterizan por una sola dimensión en escala nanométrica, y son nanocapas o nanohojas. En este caso, el relleno está presente en la forma de hojas de uno a algunos nanómetros de grosor a cientos o miles de nanómetros de largo como son las arcillas (capas de silicato), hidróxidos dobles laminados (LDHs), etc.

1.4. Capas de silicato

Los nanocompuestos de polímero-capas de silicato (PLS) atraen gran interés académico e industrial debido a que exhiben mejoras importantes en las propiedades de los materiales cuando se comparan con los polímeros "vírgenes" o compuestos micro y macro convencionales. Son dos los acontecimientos que estimulan el interés del estudio de nanocompuestos con capas de silicato. El primero de ellos el grupo de Toyota²⁹, quienes refuerzan Nylon-6 con montmorilonita (MMT). Aquí, pequeñas cargas de capas de silicato resultan en la mejora de propiedades térmicas y mecánicas. El segundo acontecimiento corresponde a Vaia et al, quien mezcla al polímero y las capas de silicato en estado fundido, sin utilizar disolventes orgánicos.²⁹

Los silicatos son el grupo de minerales de mayor abundancia, pues constituyen más del 95% de la corteza terrestre, además del grupo de más importancia geológica por ser petrogénicos, es decir, los minerales que forman las rocas. Todos los silicatos están compuestos por silicio y oxígeno. Estos elementos pueden estar acompañados de otros entre los que destacan aluminio, hierro, magnesio o calcio. Químicamente son sales del ácido silícico.

Los silicatos, así como los aluminosilicatos, son la base de numerosos minerales que tienen al tetraedro de silicio-oxígeno (un átomo de silicio coordinado tetraédricamente a átomos de oxígeno) como su estructura básica: feldespatos, micas, arcillas (fig. 1.17). Los silicatos forman materiales basados en la repetición de la unidad tetraédrica SiO_4^{4-} .

La unidad SiO_4^{4-} tiene cargas negativas que generalmente son compensadas por la presencia de iones de metales alcalinos o alcalinotérreos, así como de otros metales como el aluminio.³⁰ Los silicatos forman parte de la mayoría de las rocas, arenas y arcillas. También se puede obtener vidrio a partir de muchos silicatos. Los átomos de oxígeno pueden compartirse entre dos de estas unidades SiO_4^{4-} , es decir, se comparte uno de los vértices del tetraedro. Por ejemplo, el disilicato tiene como fórmula $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{6-}$ y, en general, los silicatos tiene como fórmula $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_n$. En el caso de que todos los átomos de oxígeno estén compartidos, y por tanto la carga está neutralizada, se tiene una red tridimensional denominada sílice o dióxido de silicio, SiO_2 . Según el tipo de estructura, los silicatos pueden dividirse en seis grupos (Tabla 3) dependiendo del número de oxígenos del tetraedro de silicio que están unidos directamente a otros tetraedros de silicio vecinos (es decir, según el número de vértices compartidos por tetraedros).³¹

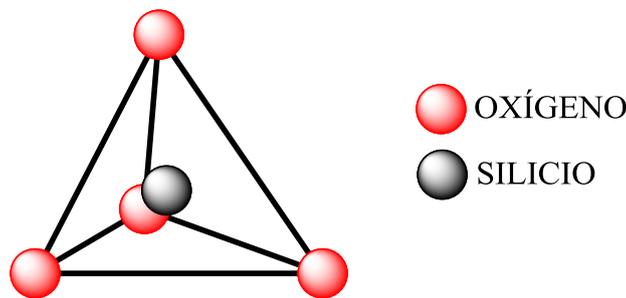
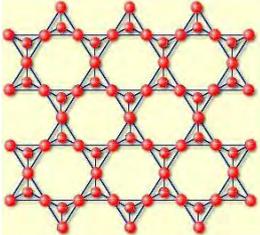
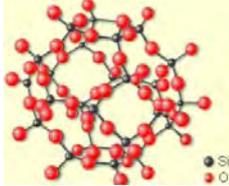


Fig. 1.17. Estructura fundamental de un silicato, SiO_4^{4-} .

Tabla 3. Clasificación de los silicatos.³¹

# Oxígenos compartidos por cada tetraedro	Tipo de agrupamiento de los tetraedros	Grupo de silicato
0	Aislados 	Nerosilicato
1	Parejas 	Sorosilicato
2	Anillos 	Ciclosilicato
2 y 3	Cadenas 	Inosilicato

3	<p style="text-align: center;">Planos</p> 	Filosilicato
4	<p style="text-align: center;">Tridimensional</p> 	Tectosilicato

De relativa importancia es el grupo de filosilicatos, por poseer estructura plana y con una dimensión nanométrica, lo cual puede potencializar muchas propiedades en su uso dentro de un nanocomposito, y además son las arcillas el subgrupo de filosilicatos el que atrae más atención por su abundancia y costo. Las estructuras laminares de silicato se forman cuando tres vértices en el mismo plano de un tetraedro de silicato se enlazan a los vértices de otros tres tetraedros de silicato (fig. 1.18). Esta estructura tiene como fórmula unitaria $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Estos silicatos laminares pueden combinarse con otros tipos de estructuras laminares, al tener todavía un oxígeno libre.

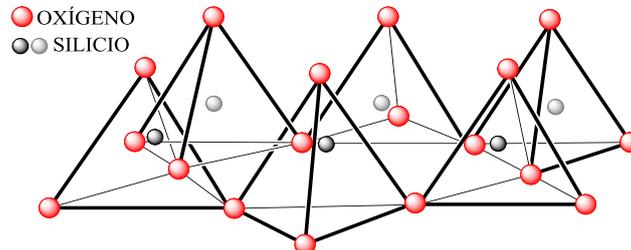


Fig. 1.18. Estructura de una capa de silicato.

El grosor de la capa es de aproximadamente 1 nm, y las dimensiones laterales varían de 30 nm a varios μm o más, dependiendo de la capa de silicato en particular. El apilamiento de las capas permite un espacio regular de interacción tipo van der Waals, llamado "intercapa" o "galería".

La sustitución isomórfica dentro de las capas genera cargas negativas que son equilibradas por cationes alcalinotérreos situados dentro de las galerías. Esta sustitución consiste en el intercambio de Al^{3+} por Mg^{2+} o Fe^{2+} y/o Mg^{2+} por Li^+ . Este tipo de silicato se caracteriza por una carga superficial moderada conocida como capacidad de intercambio iónico (CEC), y generalmente se expresa en mequivalentes/100 g. Esta carga no es constante localmente, pero varía de capa a capa; debe considerarse como un valor promedio sobre el cristal entero. Las capas de silicato presentan dos tipos de estructuras: tetraédrica substituida y octaédrica substituida. En el caso tetraédrico, la carga negativa se localiza en la superficie de las capas de silicato, y aquí las matrices poliméricas pueden reaccionar más fácilmente con estas que con las capas octaédricas.^{32, 33}

Los PLS presentan dos características particulares: uno es la habilidad de las partículas de silicato para dispersarse en capas individuales y en segundo lugar, la habilidad de “moldear” la química de la superficie a través de reacciones con cationes orgánicos e inorgánicos. Las capas de silicato comúnmente utilizadas pertenecen a la familia 2:1 (Tabla 4), denominada filosilicatos, en el que se encuentran las arcillas, cloritas, micas y serpentinas.

Tabla 4. Fórmula química y parámetros característicos de filosilicatos 2:1 usados comúnmente.³³

2:1 Filosilicatos	Fórmula química	CEC (mequiv/100g)	Longitud de partícula (nm)
Montmorillonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100-150
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200-300
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86.6	50-60

M, catión monovalente; x, grado de sustitución isomórfica (entre 0.5 y 1.3)

Esta clasificación se da, porque consiste de una capa octaédrica y otra más tetraédrica (fig. 1.19). Las arcillas, adquieren mayor importancia debido a su accesibilidad y bajo costo respecto a otros filosilicatos. La aplicación de las nanoarcillas en el campo industrial cronológicamente data de los 1950's donde Carter LW³³ desarrolló nanoarcillas con varias bases de aniones orgánicos para reforzar elastómeros basados en látex.

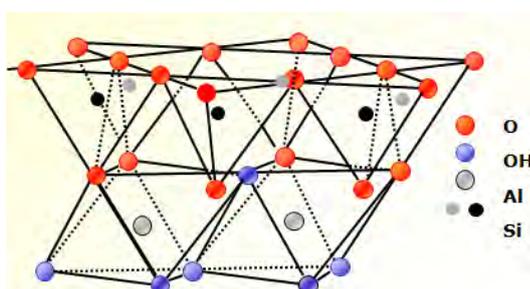


Fig. 1.19. Estructura de un filosilicato 2:1.

En 1963 Nahim y Backlund³² de Union Oil Company también incorporaron nanoarcillas pero en matrices de poliolefinas termoplásticas sin focalizar las características de intercalación o propiedades potenciales de los compuestos; luego en 1976, Fujiwara y Sakamoto³² de Unichika Company describieron el primer nanocompuesto poliamida-nanoarcilla, para que una década más tarde el equipo investigador de Toyota descubriera el mejoramiento de métodos para producir de nanocompuesto nylon 6/nanoarcilla utilizando una polimerización similar del proceso de Unichika, reportando posteriormente varios tipos de nanocompuestos poliméricos/nanoarcillas basados en resinas epóxicas poliestireno, polímero acrílico, caucho y poliamidas.

La mezcla física de un polímero y capas de silicato puede no formar un nanocomposito. Esta situación es análoga a las mezclas de polímeros, y en la mayoría de los casos, puede tomar lugar la separación en fases discretas. En sistemas inmiscibles, que corresponden a los polímeros convencionales para “rellenar”, la pobre interacción física entre los componentes orgánicos e inorgánicos lleva a tener propiedades mecánicas y térmicas pobres.

Una pequeña parte del porcentaje en peso de las capas de silicato que es propiamente dispersada a través de la matriz polimérica crea mayor área superficial para la interacción polímero-relleno comparada con los composites convencionales. Dependiendo de la fuerza de las interacciones interfaciales entre la matriz polimérica y la capa de silicato, son tres los tipos de nanocompositos posibles termodinámicamente (fig. 1.20).

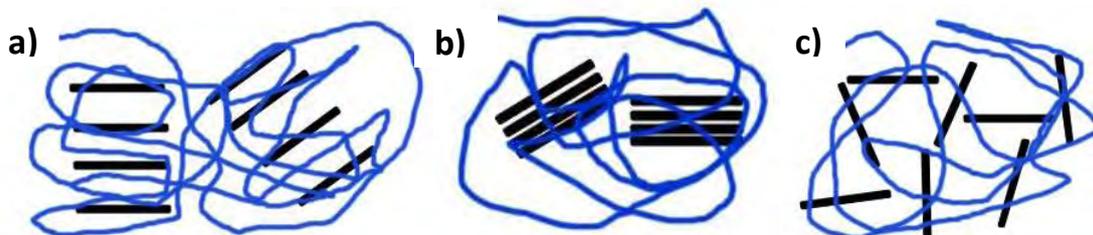


Fig. 1.20. Tipos de estructuras de un nanocomposito polímero-capas de silicato: a) Intercalado, b) Floculado, c) Exfoliado.

1. *Intercalado*. Aquí, la inserción de la matriz polimérica en una estructura de capa de silicato ocurre de manera cristalográfica regular; a pesar de la relación polímero-arcilla. Las estructuras intercaladas se forman cuando la cadena extendida del polímero se intercala entre las capas de silicato; resultando en una multicapa ordenada alternada con una distancia repetida entre ellos. La intercalación causa una separación menor a 20-30 Å. Las propiedades de estos compuestos generalmente ejemplifican aquellas de los cerámicos.
2. *Floculados (Microcompositos)*. Cualquier mezcla física de un polímero y un silicato (o material inorgánico en general), no forma necesariamente un nanocomposito. La situación es análoga a las mezclas de polímeros. En la mayoría de los casos, se separa en fases discretas. En sistemas inmiscibles, la pobre atracción física entre los componentes orgánicos e inorgánicos lleva a propiedades mecánicas pobres. Además, la aglomeración de partículas tiende a reducir la fuerza y produce materiales débiles.
3. *Exfoliados*. Las capas individuales de las arcillas se separan en una matriz polimérica continua con distancias promedio que dependen de la carga de arcilla. En este caso, el polímero se separa de las hojas de arcilla de 80 a 100 Å o más. Usualmente, el contenido de arcilla de un nanocomposito exfoliado es mucho menor que el de uno intercalado.

La exfoliación o determinación de la configuración es de particular interés debido a que maximiza las interacciones polímero-arcilla, haciendo disponible a la superficie entera de las arcillas, para el polímero.³² De hecho, es aceptado generalmente que los sistemas exfoliados proporcionan mejores propiedades mecánicas que los intercalados. Es por ello, que la dispersión completa de las nanocapas de arcilla en el polímero optimiza el número de elementos reforzantes disponibles para sobrellevar una carga controlada.

En la actualidad, hay cuatro métodos para preparar nanocompositos PLS: síntesis in situ (sol-gel), intercalación en solución, polimerización intercalativa in situ e intercalación en el fundido.³²

1. *Sol-gel*. En esta técnica, los minerales de la arcilla se sintetizan dentro de la matriz polimérica, usando una solución acuosa (o gel) que contiene al polímero y los bloques de silicatos.

Durante el proceso, el polímero ayuda a la nucleación y crecimiento de los cristales huésped inorgánicos y quedan atrapados dentro de las capas conforme crecen. Aunque teóricamente este método tiene el potencial de promover la dispersión de las capas de silicato en un proceso de un paso, éste presenta serias desventajas. Primero, la síntesis de minerales de arcilla requiere altas temperaturas, lo que descompone a los polímeros. Otro problema, es la tendencia de agregación en las capas de silicato en crecimiento.

2. *Intercalación en solución.* Con esta técnica, las capas de silicato son exfoliadas en capas individuales usando un solvente en el que el polímero es soluble. Es conocido que estas capas de silicato debido a las fuerzas débiles que apilan las capas juntas pueden ser fácilmente dispersadas en el disolvente adecuado. El paso final consiste en remover el disolvente, ya sea por evaporación, usualmente bajo vacío, o por precipitación. Tras la extracción con disolvente, las hojas se re-ensamblan, envolviendo al polímero para formar una estructura de nanocomposito. Bajo este proceso, se unen también los nanocompositos obtenidos por polimerización en emulsión, donde las capas de silicato se dispersan en la fase acuosa. La mayor ventaja de éste método es que los nanocompositos intercalados se pueden sintetizar con polímeros con polaridad baja o nula. Sin embargo, la aproximación del disolvente es difícil de aplicar en la industria debido a los problemas asociados al uso de grandes cantidades de disolvente.
3. *Polimerización intercalativa in situ.* En ésta técnica la capa de silicato modificada se hincha en un monómero líquido o solución monomérica. El monómero migra en las galerías de las capas de silicato, de manera que la reacción de polimerización puede ocurrir entre las hojas intercaladas. La reacción puede iniciarse por calor o radiación, por la difusión de un iniciador adecuado (orgánico o catalítico) arreglado a través de intercambio catiónico dentro de la intercapa antes de la etapa de hinchamiento. La polimerización produce polímeros de cadena larga dentro de las galerías de las arcillas.
4. *Intercalación en fundido.* Consiste en mezclar la capa de silicato dentro de la matriz polimérica en estado fundido. Bajo tales condiciones (si las superficies de capa son lo suficientemente compatibles con el polímero elegido) el polímero puede rastrear en el espacio intercapa a partir de un nanocomposito intercalado o exfoliado.

Entre los métodos antes mencionados, la polimerización in situ y la intercalación en el fundido son considerados los “más atractivos” para preparar nanocompositos polímero-arcilla. La intercalación en el fundido en particular, es especialmente de interés práctico debido a que presenta ventajas significativas y menores dificultades de tratamiento.

1.5. Nanoarcillas y bentonita

Las nanoarcillas son un material híbrido (orgánico e inorgánico). El término nanoarcilla se refiere a la nueva generación de arcillas procesadas, en forma de planos con espesor nanométrico, que pueden ser químicamente modificadas para hacerlas compatibles con los monómeros orgánicos y con los polímeros y se suelen denominar “organoarcillas”.³⁴

La propiedad híbrida de las nanoarcillas las hace compatibles con materiales orgánicos y repulsivos al agua, que puede absorber del 40 al 70 % de su peso en aceites, y bajando la absorción de agua de 700% hasta un 7% de su peso. Es por esto que últimamente se las ha aplicado para prevención de contaminantes y remediación medioambiental mediante la absorción de contaminantes de suelos, para remoción de aceites en aguas residuales, y para remoción de metales pesados mejorando los procesos hasta ahora utilizados. Esta distancia de partículas o capas de las nanoarcillas aun pueden separarse más absorbiendo monómeros dentro de la galería antes de la polimerización o en el caso de polímeros largos empleando fuerza de corte utilizando una extrusora, como se indica en la figura 1.21.²⁵

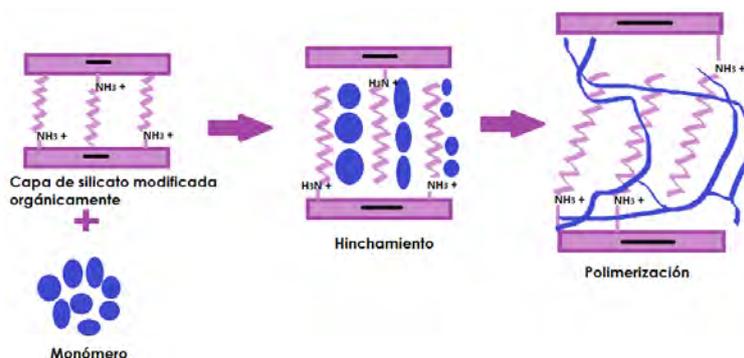


Fig. 1.21. Apertura intercapa por la presencia de monómeros reportada por Cheng S.²⁵

Las nanoarcillas constituyen, una clase de aditivos completamente nueva encaminada a movilizar las reservas potenciales de los plásticos sin necesidad de cambiar el proceso de fabricación. Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades fisicoquímicas. Dichas propiedades derivan, principalmente, de:

- Su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 nm)
- Su morfología laminar
- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores, presentan, por una parte, un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interactuar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hinchar, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes, a esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de multitud de aplicaciones industriales.³⁵

Hoy en día las arcillas comerciales, aquellas que sirven como materia prima industrial figuran entre los recursos minerales más importantes, tanto por el volumen explotado como por el valor de la producción. Un 90 % de la producción se dedica, preferentemente a la fabricación de materiales de construcción y agregados. Sólo un 10 % se dedica a otras industrias (fabricación de papel, caucho, pinturas, absorbentes, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos y farmacéuticos, agricultura, etc.). En general al primer tipo (las que se utilizan en construcción) se las denomina arcillas cerámicas, arcillas para la construcción o arcillas comunes, son arcillas compuestas por dos o más minerales de la arcilla, generalmente illita y esmectita, con importantes cantidades de otros minerales que no son filosilicatos (carbonatos, cuarzo, etc.). Al segundo tipo se las denomina arcillas especiales, son arcillas constituidas fundamentalmente por un sólo tipo de mineral de la arcilla, y sus propiedades dependen esencialmente de las características de ese mineral. Estas, a pesar de ser mucho menos importantes en volumen, suponen más del 70 % del valor de las arcillas comerciales, y son objeto de comercio internacional. Las arcillas especiales se pueden dividir en caolines y arcillas caoliníferas, y bentonitas, sepiolita y paligorskita.³⁶

La bentonita recibe especial atención, pues es una roca compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas y tiene un rango amplio de aplicaciones, reflejadas por las diversas propiedades en que su estructura puede influir. La estructura de la bentonita (fig. 1.22a) es complicada y no estequiométrica. Posee como fórmula química:



Es una arcilla tricapa con una hoja de óxido de aluminio rodeada de dos hojas de óxido de silicio. La hoja de aluminio interna y las hojas externas de óxido de silicio comparten átomos de oxígeno. Tal arreglo sería eléctricamente neutro, pero los iones Mg^{2+} son frecuentemente sustituidos por iones Al^{3+} , resultando en una carga neta negativa; y por lo tanto, químicamente “doble negativa”. La carga negativa en las tricapas se balancea por contraiones, usualmente sodio Na^+ , calcio Ca^{2+} y potasio K^+ , localizadas entre las tricapas. La carga se dispersa sobre la superficie arcillosa (es decir, la capa externa de óxido de silicio, en ambos lados de la tricapa), resultando en una superficie de bentonita cargada difusivamente, con la capacidad de absorber grandes cantidades de agua. Cabe mencionar que la tricapa de bentonita es menor a 1 nm de espesor y cuando absorbe agua, presenta espesores de 10 a 20 nm, quizá hasta 40 nm. Las arcillas naturales son organofóbicas; sin embargo, cuando son modificadas orgánicamente presentan afinidad por las moléculas orgánicas; por ello tienen importantes aplicaciones como adsorbentes de residuos orgánicos. Son numerosos los usos industriales de las bentonitas, tanto que resulta difícil enumerarlos todos.³⁵

Se sigue utilizando en arenas de moldeo, lodos de perforación, peletización como agente aglutinante, absorbentes, como soporte de productos químicos como por ejemplo herbicidas, pesticidas e insecticidas, posibilitando una distribución homogénea del producto tóxico.

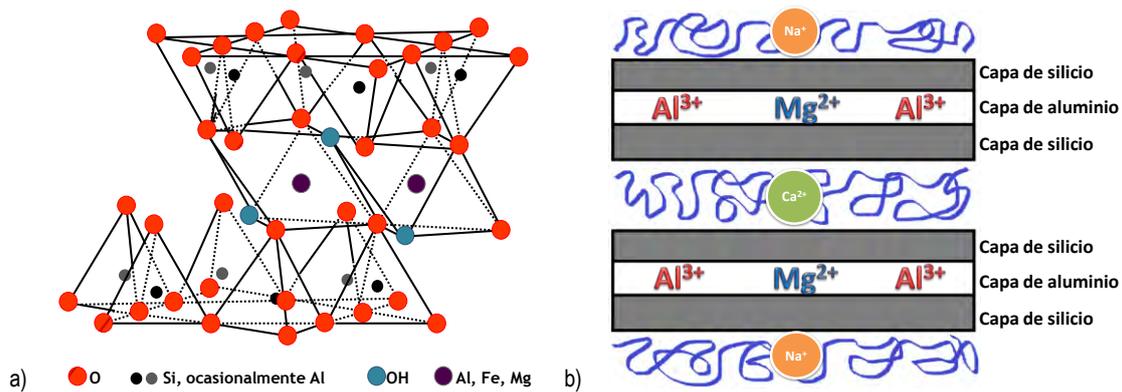


Fig. 1.22. Estructura de la bentonita: a) Capa de silicato T-O-T, b) Conformación de capas en la bentonita.

También como material de sellado puesto que disminuye la permeabilidad a gases, para cementar fisuras y grietas de rocas, absorbiendo la humedad para impedir que esta produzca derrumbamiento de túneles o excavaciones. Las propiedades catalíticas de las bentonitas son resultado directo de su elevada superficie específica y tipo de centros activos. En la industria farmacéutica, desde hace tiempo las arcillas se vienen usando como excipiente debido a que no son tóxicas, ni irritantes, y a que no pueden ser absorbidas por el cuerpo humano se utilizan para la elaboración de preparaciones tanto de uso tópico como oral. Se utiliza como adsorbente, estabilizante, espesante, agente suspensor y como modificador de la viscosidad. En la industria de detergentes, como emulsionante y por su poder ablandador del agua, debido a su elevada capacidad de intercambio catiónico.³⁷

Además, muchos tipos de minerales arcillosos como la bentonita, caolinita, talco, mica, entre otros han sido utilizados como rellenos inorgánicos para el uso convencional de compuestos poliméricos y reducir los costos o dar a los polímeros propiedades especiales. La incorporación de nanoarcillas en matrices poliméricas ha sido conocida hace 56 años, iniciada por Carter en el año de 1950. Actualmente las nanoarcillas son dispersadas en termoplásticos y termofijos dando ventajas al producto final tales como incremento del módulo de tensión; esfuerzo de tensión; incremento de propiedades de barrera a humedad, solventes, vapores químicos, reduce transmisión de rayos UV; incrementa la estabilidad dimensional; tiene buenas propiedades de reciclaje; el plástico se tiñe más fácilmente; reduce adherencia estática en películas, entre otros.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

Siendo el ácido poliláctico (PLA) uno de los polímeros más prometedores por su naturaleza quiral y propiedades moldeables en base a esta, es que se justifica su estudio y caracterización. Con este proyecto se pretende obtener un nanocompuesto PLA-Bentonita, con un estudio exhaustivo sobre sus propiedades físicas evaluando el efecto de la presencia de la arcilla, para presentar un material potencial a aplicaciones de embalaje, aunado al entendimiento del proceso de cristalización que permite la modificación de las propiedades físicas del material.

Como objetivos particulares del trabajo de tesis se tienen:

- Determinar las propiedades intrínsecas del material de trabajo.
- Preparar nanocompositos PLA-bentonita por intercalación en solución, método por el cual se pueden obtener películas delgadas por evaporación del disolvente. El objetivo es obtener un composito biodegradable con la propia evaluación de las propiedades fisicoquímicas por la presencia de bentonita.
- Establecer la microestructura del ácido poliláctico (PLA) así como la cristalinidad y comparar estas características con las de sus compositos cuando se les incorpora bentonita.
- Establecer el comportamiento viscoelástico del material y los nanocompositos mediante análisis reológicos.
- Caracterizar la estructura cristalina y nano-estructura de los materiales utilizando difracción de rayos X a ángulo grande y ángulo pequeño (WAXS y SAXS, respectivamente). Con estas técnicas se determinará también el grado de cristalinidad, grado de orientación molecular y tamaño de estructuras cristalinas, así como el espacio intercapa en el caso de estructuras intercaladas del nanocomposito.
- Utilizar la Microscopia Electrónica de Barrido de alta resolución (SEM) para poder apreciar la interacción y dispersión que hay de la nanoplaca en la matriz polimérica.
- Realizar ensayos de tensión uniaxial y determinar las propiedades mecánicas para tener el control de la respuesta mecánica ante la presencia de la arcilla.
- Utilizar técnicas de microindentación para caracterizar módulos mecánicos y dureza.
- Determinar la cinética de cristalización de PLA vía dureza con tratamientos isotérmicos a diferentes tiempos.

CAPÍTULO 3

ANTECEDENTES

Hoy en día, el desarrollo de materiales poliméricos renovables con excelentes propiedades forma la materia de mayor interés en investigación en todo el mundo. Los poliésteres alifáticos se encuentran entre los materiales más prometedores para las producciones de alto diseño, ambientalmente amigables y biodegradables. De entre estos materiales, el ácido poliláctico (PLA) es un poliéster renovable, biodegradable y biocompatible; pero sus propiedades como estabilidad térmica y resistencia al impacto, son inferiores respecto a los polímeros convencionales utilizados para aplicaciones termoplásticas. Por lo tanto, PLA no es el material adecuado para competir contra los polímeros convencionales. A fin de mejorar las propiedades de PLA, se han desarrollado incrementos en sus aplicaciones potenciales, copolimerización con otros derivados como estireno, acrilatos, y óxidos de etileno. También ha sido formulado y asociado con rellenos de tamaño nanométrico. Las modificaciones de PLA, copolimerización con otros monómeros y la formación de composites son algunas de las aproximaciones que se han utilizado para mejorar las propiedades de PLA como son rigidez, permeabilidad, cristalinidad y estabilidad térmica. Pero antes, se deben describir las propiedades de PLA y sus diferentes clasificaciones de acuerdo al contenido de ácidos D-láctico, mismos que se detallan a continuación.

3.1. Propiedades de PLA

Debido a su biodegradabilidad, propiedades de barrera y biocompatibilidad, éste biopolímero ha encontrado numerosas aplicaciones ya que presenta un amplio rango inusual de propiedades, desde el estado amorfo hasta el estado cristalino; propiedades que pueden lograrse manipulando las mezclas entre los isómeros D(-) y L(+), los pesos moleculares y la copolimerización.

3.1.1. Ópticas

Las propiedades ópticas como color, claridad e índice de refracción son importantes en operaciones de teñido para aplicaciones en textiles y de embalaje. Muchas de las propiedades físicas de PLA están influenciadas por la cantidad y distribución de los estereocentros *R* y *S* del ácido láctico en la cadena polimérica. Debido a que la mayoría de las aplicaciones de PLA son en estado sólido, el conocimiento detallado de la composición, estructura del bulto y conformación de estos materiales es crucial.^{38, 39} Por ejemplo, es bien conocido que PLLA es moldeada de 100 a 120 °C en fundido debido a la alta tasa de cristalización; pues se sabe que cuando cristaliza dentro de este rango de temperatura, se forma una mezcla de cristales α y β .³⁹

Uno de los aspectos importantes es la absorción y transmisión de luz por los polímeros, especialmente en la industria de embalaje, donde los bienes empaquetados son sensibles a la luz, como son lípidos, saborizantes, vitaminas y pigmentos, que pueden sufrir reacciones de degradación una vez expuestos a la luz. La degradación fotoquímica de los plásticos se debe principalmente a la radiación conocida como UV-B (315-280 nm), debido a que el contenido altamente energético es capaz de dividir ciertos enlaces químicos. Solamente Auras ha medido las propiedades de barrera de luz visible y ultravioleta (UV) y comparado con otros polímeros comerciales para embalaje de comida. A 225–300 nm PLA muestra un incremento en la transmitancia de luz UV; la mayoría de la radiación UV-B y UV-A (400-315 nm) pasan a través de las películas, no así en el intervalo 190-220 nm (fig. 3.1).⁴⁰

Dentro del grupo de polímeros convencionales, poliestireno (PS) y celofán transmiten menos radiación en el rango UV (donde la mayoría de la comida es más sensitiva) y polietileno tereftalato (PET) no transmite nada en este intervalo. Mientras que polietileno de baja densidad (LDPE) muestra mayor transmisión de luz UV seguido de PLA.⁴¹

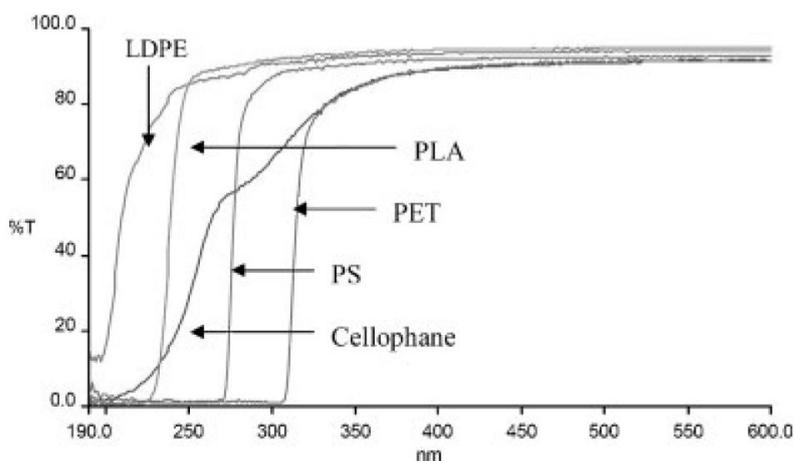


Fig. 3.1. Porcentaje de transmisión contra longitud de onda para películas de PLA (98% L-Lactida), PS, LDPE, PET y celofán.

La transparencia se define como la transmisión de luz visible en el rango de 540-560 nm. La transparencia promedio de películas para embalaje de comida es alrededor del 95 %. El grado de amarillez o el cambio de éste es un número calculado a partir de datos espectrométricos que describen el cambio de color de una muestra de limpio o blanco a amarillo. PLA, PS y LDPE tienen el mismo grado de amarillez mientras que celofán y PET presentan valores mayores.⁴¹ Debido a que el color amarillo de los productos de PLS puede ser un inconveniente en su aplicación en la industria del embalaje, usualmente se utilizan aditivos para solucionar esta situación.

En cuanto al índice de refracción, que se usa para identificar, confirmar pureza o medir la concentración y que se define como la medida de cuanto se reduce la velocidad de la luz en un medio, es una propiedad importante en los polímeros pues está directamente relacionada con otras propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. La adición de dopantes nanométricos orgánicos o inorgánicos permite la modificación de las propiedades físicas de los polímeros permitiendo la realización de polímeros funcionales con nuevos campos de aplicación.

Los materiales poliméricos presentan índices de refracción que dependen de la estructura, peso molecular, volumen molecular del monómero y densidad y se puede calcular teóricamente.

La mayoría de los polímeros basados en ácido láctico poseen arriba del 90% de enantiómero L y son semicristalinos; debajo de este porcentaje, PLA se convierte a completamente amorfo. El índice de refracción de PLA y otros polímeros comerciales se calcularon por los métodos Lorents y Lorents, Gladstone and Dale y Vogel⁴², resumidos en la tabla 5.

Tabla 5. Índices de refracción teóricos y experimentales para polímeros estándar comerciales, y muestras de PLA obtenidos de Cargill-Dow LLC.⁴²

Polímero	n experimental	n calculado		
		Lorentz & Lorentz	Gladstone & Dale	Vogel
Polietileno	1.490	1.479	1.478	1.469
Poliestireno	1.591	1.603	1.600	1.590
Cloruro de polivinilo	1.539	1.544	1.543	1.511
Polietileno tereftalato	1.63-1.68	1.581	1.580	1.560
Poli-L-lactida	-	1.482	1.492	1.500

Los valores experimentales reportados por Van Krevelen

Otra propiedad importante es la actividad óptica. Se trata de la rotación de la polarización lineal de la luz cuando viaja a través de ciertos materiales, y se presenta en soluciones que presentan moléculas quirales (con un centro asimétricas) tales como la sacarosa, sólidos con planos cristalinos rotados, tales como el cuarzo, y la polarización circular de gases atómicos o moleculares. Una sustancia ópticamente activa a capaz de rotar el plano de polarización de la luz. En un par de enantiómeros activos ópticamente, cada uno desvía el plano en la misma cantidad pero en sentidos contrarios. Al que lo hace en el sentido de las agujas del reloj se le conoce como dextrógiro y se le asigna el símbolo (+). Al que lo hace en el sentido contrario a las agujas del reloj se le conoce como levógiro y se le asigna el símbolo (-). Una mezcla racémica no muestra actividad óptica. La rotación óptica específica de un material puro es una propiedad intrínseca de ese material a una longitud de onda y temperatura específicas cuando se disuelven en un solvente particular. La refracción de la luz está directamente relacionada con la isotropía del PLA. Tsuji⁴³ midió la rotación óptica de PLLA y PDLA, reportando valores de -156 y 156 °·cm³/dm·g respectivamente.

3.1.2. Térmicas y cristalización

Los productos basados en PLA han sido ampliamente considerados para aplicaciones médicas y eco-ambientales. Las condiciones de procesado y propiedades finales son fuertemente influenciadas por la estructura cristalina o amorfa del polímero.⁴⁴

PLLA y PDLA son polímeros semicristalinos debido a la pureza enantiomérica de los monómeros y la estereoregularidad de la cadena polimérica. Por el contrario, PDLLA, que es un copolímero con una mezcla equimolar relativamente aleatoria de ácido L y D láctico, es completamente amorfo debido a su estructura irregular. La configuración estereoquímica de PLLA (o PDLA) y PDLLA es análoga al polipropileno isotáctico y atáctico.⁴⁵

PLLA y PDLA puros presentan las mismas propiedades, esto es, una temperatura de transición vítrea (T_g) entre **50 y 70 °C**, una temperatura de fusión (T_m) entre **170 y 190 °C** y una cristalinidad de alrededor de 35 %. En el caso de PLA sindiotáctico, debido a la diferente configuración estereotáctica, se encuentra una menor T_g de 34 °C y T_m de 155 °C.⁴⁴ La cristalización, grado de cristalinidad y propiedades térmicas de PLLA depende del peso molecular, de las condiciones de polimerización, historia térmica, pureza, entre otros.

Los valores de entalpía de fusión más utilizados para PLLA es de **93.6 J/g**, reportada por Fisher et al. o **140 J/g** evaluada por Loomis et al.⁴⁶

Los cristales de PLLA presentan tres conformaciones estructurales diferentes que pueden desarrollarse bajo diferentes condiciones de procesamiento o tratamiento. En particular, la cristalización en fundido o en frío y el hilado en solución inducen la formación de estructuras α caracterizadas por hélices orientadas a la izquierda que se apilan en una celda ortorrómbica con parámetros $a= 1.06$ nm, $b=1.737$ nm y $c= 2.88$ nm.⁴⁷ El hilado por estiramiento en solución induce a la formación de estructuras cristalinas β , con una celda unitaria con $a= 1.031$ nm, $b=1.821$ nm y $c= 0.900$ nm y una conformación de cadena con hélices orientadas a la izquierda.⁴⁸ Recientemente, una estructura cristalina adicional γ se ha desarrollado bajo cristalización epitaxial.

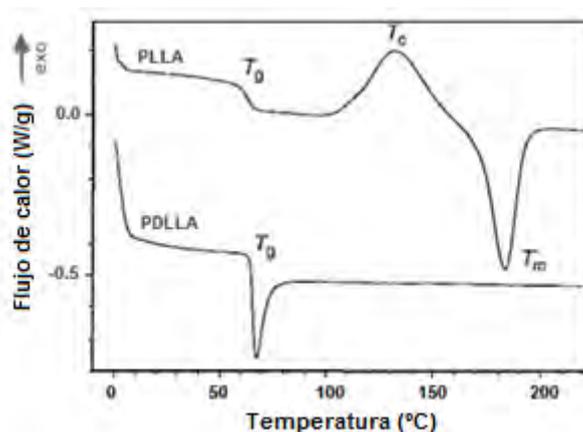


Fig. 3.2. Análisis típico de DSC que muestra el comportamiento típico de dos PLA amorfos: PDLA y PLLA (cuencheado), 70 y 200 kDa respectivamente.

La figura 3.2 muestra un análisis típico de calorimetría diferencial de barrido, del comportamiento de dos PLA amorfos: PDLA ($M_w= 70$ kDa) y PLLA ($M_w= 200$ kDa cuencheado al estado amorfo), encontrando en ambos caso una temperatura de transición vítrea de 65 °C. Arriba de la T_g , PDLA exhibe un pico de envejecimiento en el intervalo de 65-90 °C con una entalpía de 8 J/g, típico del envejecimiento de un polímero amorfo.

Por el otro lado, el PLLA amorfo presenta un pico amplio de cristalización entre 100 y 160 °C, con una entalpía de 38 J/g, seguido de una fusión a 182 °C con entalpía de 38 J/g. Dado que las entalpías de cristalización y fusión son iguales, se denota que entre más rápido sea el cuencheado, se produce un material completamente amorfo. En la figura 3.3. se presenta el ciclo térmico de PLLA, donde el polímero inicial cristalino tiene una T_g de 73 °C y funde a 192 °C.

Durante el enfriamiento, no se desarrolla ninguna cristalización, mientras que en el segundo calentamiento en los materiales inicialmente amorfos, se tiene una transición vítrea a 64 °C, cristalización a 127 °C y fusión de 181 °C.

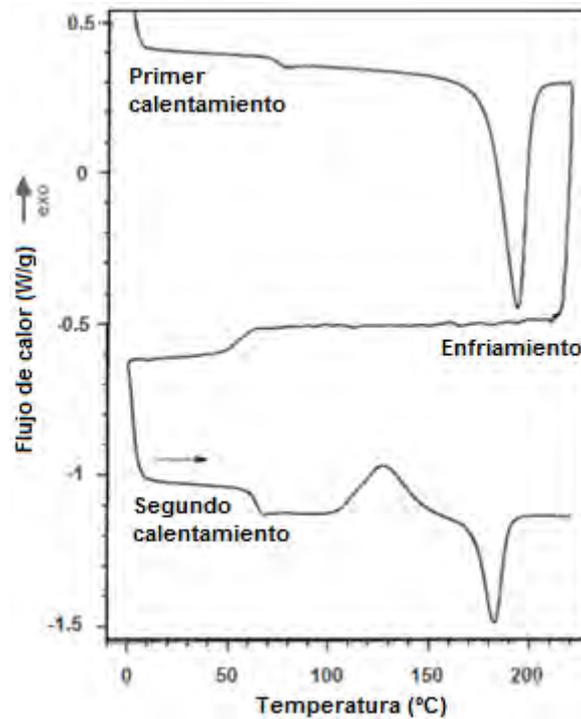


Fig. 3.3. Ciclos térmicos de PLLA de 200 kDa (calentamiento-enfriamiento-calentamiento a 10 °C/min).

De las figuras 3.2 y 3.3, la diferencia en la temperatura de cristalización deriva del proceso de enfriamiento. Entre más lento sea el proceso de enfriamiento, menor será la temperatura de cristalización debido a la posible nucleación durante este proceso.

El contenido de cristalinidad (X) se evalúa a partir de los datos de calorimetría diferencial de barrido (DSC), de acuerdo a la ecuación 1.

$$X\% = \frac{100(\Delta H_m - \Delta H_c)}{\Delta H_m^0} \quad (1)$$

Donde ΔH_m y ΔH_c son las entalpías de fusión y cristalización respectivamente y, ΔH_m^0 es la entalpía de fusión de referencia para los cristales de PLLA de tamaño infinito (**93.6 J/g**)⁴⁸.

3.1.3. Reológicas

La reología, es el estudio del flujo y deformación de la materia que en polímeros, revela características importantes. En particular, la *viscosimetría* de soluciones de polímero diluidas es una manera efectiva de determinar propiedades fundamentales de las moléculas poliméricas como el peso molecular. De mayor importancia, es la reología en el *fundido*, que refleja la relación entre estructura molecular y propiedades dinámicas.

De estas propiedades, la viscosidad y elasticidad del polímero fundido son de mayor importancia para el procesamiento de plásticos. De hecho, la reología en fundido de PLA es distinta de otros plásticos convencionales. Es decir, la estabilidad térmica de PLA puede afectarse negativamente en comparación con otras moléculas poliméricas. En las temperaturas de procesamiento típicas para PLA semicristalino (aquellas por encima de la temperatura de fusión), la hidrólisis y pirolisis se vuelven procesos importantes.

Las mediciones reológicas, proveen evidencia directa de la pérdida de peso molecular de PLA estabilizado incorrectamente en el estado fundido. El fundamento de las propiedades reológicas, se basa en un gradiente de deformación, como se explica en la figura 3.4, donde un elemento de volumen cúbico sufre deformación debido a una fuerza aplicada F , que actúa paralelamente a una de las caras superiores del cubo, teniendo un área transversal A . Para un material que sufre deformación, el esfuerzo se define como la fuerza por unidad de área (Ec. 2)

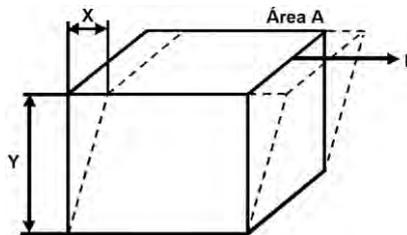


Fig. 3.4. Elemento que sufre un gradiente de deformación debido a la aplicación de una fuerza.

$$\text{Esfuerzo} = \text{Stress } (\tau) = \frac{F}{A} = \frac{\text{fuerza}}{\text{área transversal}}; \quad \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \text{ ó } \left[\frac{\text{lb}}{\text{in}^2} \right] \quad (2)$$

La deformación de un objeto en respuesta a la carga aplicada es llamada Strain.

$$\text{Deformación} = \text{Strain } (\epsilon) = \frac{\text{longitud de deformación} - \text{longitud original}}{\text{longitud original}} = \frac{X}{Y}; \quad \left[\frac{\text{m}}{\text{m}} \right] \text{ ó } \left[\frac{\text{in}}{\text{in}} \right] \quad (3)$$

El gradiente de velocidad, o *shear rate*, $\dot{\gamma}$, es también importante para describir la respuesta de un polímero a la deformación (V es la velocidad del fluido).

$$\dot{\gamma} = \frac{d}{dt} \left(\frac{X}{Y} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{X}{Y} \right) = \frac{1}{Y} \frac{dX}{dt} = \frac{V}{Y} = \frac{dV}{dY} \quad (4)$$

La tasa de deformación se caracteriza por este gradiente de velocidad y la dependencia de las propiedades es el sello de la viscoelasticidad, que domina el comportamiento de los polímeros fundidos. La viscosidad, η , a menudo se describe como la resistencia del material a fluir; entre mayor viscosidad, se requiere más fuerza para deformar el fluido.⁴⁹ Esto es, que la viscosidad se relaciona con el esfuerzo cortante al gradiente de velocidad impuesta (o viceversa). Para fluidos newtonianos, la viscosidad es independiente del gradiente de velocidad y el esfuerzo, y se describe como:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (5)$$

De la ecuación 5, tenemos que las dimensiones de la viscosidad son deformación por tiempo (Pascal·segundo). Para polímeros fundidos y soluciones, el comportamiento de fluido es no newtoniano, y la ecuación 5 debe reescribirse para permitir que la viscosidad convertirse en función del gradiente de velocidad. Para materiales sólidos, la relación entre la deformación τ , y el esfuerzo, γ , está gobernada por el módulo de corte, G .

$$\tau = G\gamma \quad (6)$$

Que para materiales elásticos, no hay tasa de dependencia. Un material elástico que se sujeta a una deformación extensional se caracteriza por el módulo de Young, E . Considerando el caso de una deformación variante con el tiempo, específicamente donde es causada por una carga dada por una onda sinusoidal de frecuencia ω y amplitud $A_{(\omega)}$ de acuerdo a la ecuación 7.

$$Y_{(\omega)} = A_{(\omega)}\text{sen}(\omega t) \quad (7)$$

Describiendo el gradiente de velocidad y redefiniendo la deformación para materiales viscosos y elásticos (dependiente de G), se tiene que para materiales viscoelásticos, como los polímeros fundidos y soluciones, la deformación contendrá elementos dentro y fuera de fase. En el pequeño límite de deformación, donde ésta se mantiene lineal respecto a la amplitud del esfuerzo aplicado, la respuesta se escribe como:

$$\tau_{(\omega)} = A_{(\omega)} [G'_{(\omega)} \text{sen}(\omega t) + G''_{(\omega)} \cos(\omega t)] \quad (8)$$

Donde la frecuencia depende de los módulos dinámicos G' y G'' , conocidos como módulos de almacenamiento y pérdida respectivamente. El módulo de almacenamiento representa la respuesta elástica o en fase del material; mientras que el módulo de pérdida refleja la respuesta viscosa o fuera de fase. De los módulos dinámicos, se puede construir la viscosidad compleja, como se muestra en la ecuación 9. La regla Cox-Merz establece que la magnitud de la viscosidad dinámica en función de la frecuencia es igual a la viscosidad en función del gradiente de velocidad.

$$|\eta^*_{(\omega)}| = \sqrt{\left(\frac{G'_{(\omega)}}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G''_{(\omega)}}{\omega}\right)^2} \quad (9)$$

Una consideración importante en el estudio de la reología en fundido de PLA es su estabilidad; a temperaturas suficientemente altas, PLA degradará en peso molecular en función del tiempo. El fundido de PLA es viscoelástico en la naturaleza. Esto es, que exhibe un comportamiento de flujo como combinación de un flujo viscoso irreversible debido al deslizamiento de las cadenas poliméricas, así como una deformación elástica reversible debido a los entrecruzamientos moleculares. El fundido de PLA se comporta como un fluido no Newtoniano típico.

Los fluidos no newtonianos son aquellos en los que la relación entre esfuerzo cortante y la velocidad de deformación no es lineal.⁴⁹

3.1.4. Mecánicas

PDLLA es usado típicamente para dispositivos biomédicos, en particular para liberación controlada de fármacos; mientras que PLLA que es semicristalino, es elegido para aplicaciones donde se requieren mayores propiedades mecánicas y termomecánicas. En general, el PLA se caracteriza por buenas propiedades mecánicas, con módulos elásticos de 3000 a 4000 MPa y fuerza a la tensión de 50 a 70 MPa.

Por lo tanto, puede sustituir en principio polímeros convencionales en muchas aplicaciones; sin embargo, la baja elongación a la ruptura limita algunos de sus usos. Algunos esfuerzos para mejorar las propiedades son la copolimerización, mezcla con otros polímeros biodegradables y plastificación. La modificación de "hule" mediante copolimerización ha probado ser efectiva incrementando la dureza de PLA. Cabe mencionar que las propiedades mecánicas de PLA no son influenciadas por los métodos de síntesis.⁵⁰ La orientación mecánica es otro método para mejorar las propiedades mecánicas de PLA debido al cambio morfológico de cristalitas α a β .

Tabla 6. Propiedades mecánicas de PLLA con diferentes pesos moleculares.⁵⁰

Muestra	PLLA I		PLLA II		PLLA III	
	No	Si	No	Si	No	Si
Recocido a 105 °C						
Peso Molecular (M_w , Da)	23,000	20,000	58,000	47,000	67,000	71,000
T_m (°C)	178	178	179	180	181	178
Cristalinidad (%)	9	70	9	52	3	45
Propiedades de tensión						
Límite elástico (Yield Str, MPa)	--	--	68	68	70	70
Resistencia a la tracción (Tensile Str, MPa)	59	47	58	59	59	66
Límite de elongación (Yield Elong, %)	--	--	2.3	2.2	2.2	2.0
Elongación a la rotura (Elong at break, %)	1.5	1.3	5.0	3.5	7.0	4.0
Módulo elástico (Elastic Mod, MPa)	3550	4100	3750	4050	3750	4150
Propiedades de flexión						
Fuerza de flexión (Flexural Str, MPa)	64	51	100	113	106	119
Deformación máxima (Max Strain, %)	2.0	1.6	4.1	4.8	4.7	4.6
Módulo elastico (Elastic Mod, MPa)	3650	4200	3600	4150	3650	4150
Dureza						
Rockwell (escala H)	85	84	83	84	88	88

Las muestras de PLA que se obtienen por moldeo en inyección son generalmente amorfas, debido a la cristalización lenta característica de este material. En la tabla 6 y 7 se resume la caracterización fisicoquímica y mecánica de PLLA y PDLLA extruídos con diferentes pesos moleculares.⁵¹ Del análisis de datos mecánicos reportados en las tablas 6 y 7, es evidente que en rango seleccionado de pesos moleculares, las propiedades de flexión y tensión de PDLLA y PLLA amorfo son bastante diferentes.

Tabla 7. Propiedades mecánicas de PDLLA con diferentes pesos moleculares.⁵⁰

Muestra	PDLLA I	PDLLA II	PDLLA III
Peso Molecular (M_w , Da)	47,500	75,000	114,000
T_m (°C)	178	179	180
Cristalinidad (%)	9	9	52
Propiedades de tensión			
Límite elástico (Yield Str, MPa)	49	53	53
Resistencia a la tracción (Tensile Str, MPa)	40	44	44
Límite de elongación (Yield Elong, %)	1.7	1.4	1.5
Elongación a la rotura (Elong at break, %)	7.5	4.8	5.4
Módulo elástico (Elastic Mod, MPa)	3650	4050	3900
Propiedades de flexión			
Fuerza de flexión (Flexural Str, MPa)	84	86	88
Deformación máxima (Max Strain, %)	4.50	4.1	4.2
Módulo elastico (Elastic Mod, MPa)	360	3550	3600
Dureza			
Rockwell (escala H)	78	72	76

La resistencia a la tracción para PLLA está típicamente entre 50 y 70 MPa mientras que para PDLLA va de 40 a 53 MPa. Este comportamiento está directamente relacionado con la estereoregularidad de las cadenas poliméricas que se caracterizan por la presencia de centros quirales S(-). También, se ha observado que después del recocido a 105 °C, las muestras de PLLA muestran cristalinidad de 45 a 70%. El efecto del peso molecular en estas propiedades, es más evidente en PLLA recocido con el incremento de la resistencia a la tracción de 47 a 66 MPa en el rango de peso molecular entre 20,000 y 70,000 g/mol. Como lo sustentan varios trabajos de investigación; de acuerdo al trabajo de Engelberg y Kohn,⁵² el incremento en el peso molecular de 107,000 a 550,000 g/mol resulta en un incremento del 20 % en resistencia a la tracción. La dureza Rockwell de PLA en general va de 70 a 90 de acuerdo a la escala H,⁵³ y alrededor de 120 con la escala L.⁵⁴ La dureza de PLLA se afecta muy poco por la cristalinidad, como se reporta en la literatura , que varía de 83 a 88 H para PLLA amorfo y de 82 a 88 H para el caso semicristalino. También, la dependencia con el peso molecular es muy pequeña. Sin embargo, el efecto de la temperatura de transición vítrea es más evidente. PDLLA se caracteriza por bajos valores de dureza, que van de 72 a 78 H. La presencia de grupos ester polares vecinales y estereoregularidad afectan las interacciones fisicoquímicas entre las cadenas poliméricas, reduciendo la posibilidad de cortar las cadenas durante una deformación física. Las interacciones polares intercatenarias y su consecuente alta T_g , por lo tanto, son el origen de la alta dureza de PLA.

El efecto del recocido en la tenacidad de PLLA ha sido investigado en muestras cuencheadas y recocidas en el trabajo de Park et al.⁵⁵ Las muestras cuencheadas presentaron T_g de 64 °C, T_m de 168 °C y cristalinidad de 2.7% mientras que las muestras recocidas muestran T_g de 66 °C, T_m de 169 °C y cristalinidad de 48%. Como evidencia, se tiene que las temperaturas de transición vítrea y de fusión incrementaron significativamente debido al tratamiento térmico, hecho que resulta en la cristalización. Generalmente, las muestras recocidas presentan mayor cristalinidad desde 45 a 70% dependiendo del peso molecular.

Varios métodos han sido propuestos para preparar muestras y estudiarlas, contribuyendo a diferentes propiedades mecánicas. Sin embargo, los datos reportados en la literatura son consistentes en mostrar que PLA tiene alto módulo elástico, alta resistencia a la tracción y baja deformabilidad. En general, el recocido mejora las propiedades termomecánicas. Por lo tanto, la extrusión o moldeado por inyección de PLA debe optimizarse.

3.1.5. Permeación

La permeabilidad es la transferencia de pequeñas moléculas llamadas “permeantes” o “penetrantes” a través de la membrana.⁵⁶ Altos valores de permeabilidad se atribuyen a membranas de barrera pobre y viceversa. Los materiales plásticos son relativamente permeables a pequeñas moléculas como gases, vapor de agua, vapores orgánicos y líquidos.

La difusión es un fenómeno controlado por temperatura; por lo tanto, por encima de la transición vítrea de un polímero, las moléculas (fase I) son sorbidas dentro del polímero y después difunden a través de él por un proceso activado de movimientos aleatorios inducidos por el movimiento Browniano de las cadenas poliméricas.⁵⁷ Debajo de la temperatura de transición vítrea, las moléculas habitan en la cavidad permanente del polímero por un tiempo y luego salta rápidamente a una cavidad adyacente. Las moléculas difusivas se mueven principalmente en la región amorfa del polímero dentro del volumen libre entre las moléculas poliméricas. En la figura 3.5 se detallan los factores que afectan directamente la permeabilidad de membranas poliméricas. Se tiene permeabilidad a gases como: CO₂, O₂, N₂, CH₄, He y Ar, también a vapor de agua y otros orgánicos. Algunos datos generales se presentan en la tabla 8.



Fig.3.5. Factores que afectan la permeabilidad, difusión y solubilidad en polímeros como el PLA.⁵⁷

Tabla 8. Permeabilidad en PLA amorfo (película por evaporación de disolvente) de diferentes medios.⁵⁸

Medio	Permeabilidad (Kg·m/(m ² ·s·Pa)
Dióxido de Carbono CO ₂	1.52x10 ⁻¹⁷ (30 °C)
Oxígeno O ₂	1.3x10 ⁻¹⁸ (30 °C)
Nitrógeno N ₂	1.93 x10 ⁻¹⁴ (30 °C)
Metano CH ₄	1.49 x10 ⁻¹⁴ (30 °C, 5%)
Vapor de agua	0.198x10 ⁻¹³ (25 °C)

El incremento en el contenido de L-lactida (entre 50 y 98.7%) causa un incremento en el coeficiente de solubilidad y por ende, el incremento en la permeabilidad. Sin embargo, esta modificación parece ser insignificante entre 94 y 98 % de L-lactida a 25 °C. La figura 3.6 muestra que cualquiera que sea la relación L/D en este rango, compite entre polietileno de baja densidad (LDPE) y poliestireno (PS) con baja barrera al oxígeno y aquellos con alta barrera como cloruro de polivinilo (PVC) sin plastificar y polietilen tereftalato (PET).⁵⁸

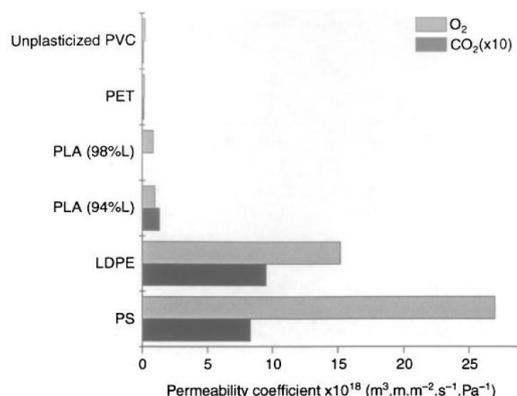


Fig. 3.6. Propiedades de barrera frente a oxígeno y dióxido de carbono de algunos polímeros a 25 °C.

Lehermeier⁵⁹ reporta estudios de PLA sobre gases puros, y encontró que las cadenas poliméricas ramificadas así como pequeños cambios en el contenido estereoquímico L:D, no presentan efectos sobre las propiedades de permeación. No así con la cristalinidad, pues esta domina las propiedades de barrera en películas orientadas biaxialmente. Este efecto ha sido confirmado por Driessens et al.⁶⁰ quienes estudiaron el efecto del recocido en los coeficientes de transporte de PLA. Observaron que el incremento en la cristalinidad induce una disminución progresiva del coeficiente de permeabilidad. Esto se explica en la primera fase de cristalización, por un incremento en la “tortuosidad” debido a la presencia de esferulitas; en la segunda fase, se mejora la estructura cristalina interna que debe inducir mayor disminución en el coeficiente de difusión. Por otro lado, la adición de un plastificante, usado para mejorar las propiedades mecánicas, lleva generalmente al incremento del coeficiente de permeabilidad debido a la alta movilidad de las cadenas poliméricas y mayor volumen libre.⁶¹ Los investigadores se encuentran trabajando para manipular y controlar las propiedades de barrera de PLA y con ello expandir las aplicaciones potenciales de este polímero. Uno de los enfoques de estos grandes esfuerzos ha sido el desarrollo de nanocompositos. Se han producido “nanocompositos verdes” o “bionanocompositos” basados en PLA, y estos muestran una mejora en las propiedades de barrera; sin embargo, se requiere mayor investigación para producirlos con propiedades constantes así como entender mejor las morfologías inducidas en PLA.

3.1.6. Modificaciones de PLA

Las características especiales de PLA pueden ajustar al material para algunas aplicaciones, pero también requiere modificaciones para su uso en otras; por ejemplo, la permeabilidad de agua y oxígeno de PLA es más alta que la de otros plásticos como polietileno y polipropileno.

Para extender las aplicaciones de PLA, se deben mejorar las propiedades como fuerza de impacto o flexibilidad, rigidez, propiedades de barrera, estabilidad térmica y costos de producción. Generalmente, se han estudiado los modificadores para mejorar la rigidez a elevadas temperaturas, reducir costos o incrementar la tasa de degradación de PLA. Algunos trabajos en la modificación de PLA⁶² se presentan en la tabla 9.

Tabla 9. Algunas modificaciones reportadas para PLA.⁶²

Tipo de modificación	Tratamiento/Material añadido	Efecto	Referencia
Modificador	Estéres de citrato	↓ Tg y mejora la elongación a la ruptura	Labrecque ^{62a}
	Triacetin o tributil citrato	↓ Tg, ↑ cristalinidad	Ljungberg ^{62b}
	Esteramidas de malonato oligomérico	↓ Tg, ↑ Deformación a la ruptura	Ljungberg ^{62b}
	Esteres de poliglicerol	Mejora la elongación a la ruptura	Uyama ^{62c}
	Polietilenglicol	↓ Tg, ↑ tasa de cristalización	Li ^{62d}
	Talco	↑ Ductilidad a más del 10%	Li ^{62d}
	Polycarbodiimida	Mejora la estabilidad térmica	Jing ^{62e}
Mezclado con:	Óxido de polietileno	↑ Elongación a la ruptura más del 500%	Nijenhuis ^{62f}
	Policaprolactona	Mejora de propiedades mecánicas	Tsuji ^{62g}
	Polietilenglicol	↑ Cristalinidad y biodegradabilidad de PLA	Sheth ^{62h}
	Policarbonato	Mejora de propiedades mecánicas y tasa de biodegradación	Wang ⁶²ⁱ
Copolimerización de PLA y:	Ácido DL-Mandélico	↑ Tg, mejora de propiedades mecánicas	Kylmä ^{62j}
	Caprolactona	Mejora las temperaturas de descomposición	Park ^{62k}
	Cloruro de polivinilo	Mejora la dureza	Lu ^{62l}
	ABS (acetonitrilo-Butadieno-Estireno)	Mejora la fuera de impacto y elongación a la ruptura	Li ^{62d}
Tratamiento físico	Moldeado a vacío y compresión, así como extrusión en estado sólido	Mejora de fuerza de flexión y módulo mecánico	Lim ^{62m}
	Orientación	Mejora significativa en propiedades de tensión e impacto	Grijpma ⁶²ⁿ
	Templado	↑ Dureza	Park ^{62k}
	Electrohilado	↑ Hidrofobicidad	Vargas ⁶³

Se ha hecho gran investigación en la mezcla de PLA con otros polímeros, como almidón, óxido de polietileno, polietilenglicol, policaprolactona, entre otros. Los compuestos de bajo peso molecular también se han utilizado como plastificantes de PLA como son ácido láctico y glicerol oligoméricos. La elección de polímeros o plastificantes como modificadores se limita a los requerimientos de la aplicación; para embalaje solo se pueden considerar como agentes plastificantes sustancias aprobadas para contacto con alimento y cuidados personales no tóxicos. Las propiedades finales de estas mezclas dependen de la estructura química de los componentes originales, la relación de mezcla de los polímeros constituyentes así como la interacción molecular y etapas de procesamiento a los cuales sean sujetos. PLA amorfo exhibe los módulos más bajos por encima de la temperatura de transición vítrea, así como baja resistencia al calor, que limita la amplia aplicación de PLA en el uso general del plástico. Así, como se mejore el comportamiento en la cristalización o como se aumente el grado de cristalinidad de PLA se vuelve el principal problema a resolver.

3.2. Nanocompositos PLA-Nanoarcillas

Las placas de silicato son las nanopartículas más comúnmente usadas para el reforzamiento de materiales poliméricos. Diferentes tipos de nanoarcillas como Cloisita Na⁺, Cloisita 30B y Cloisita 20A han sido utilizados para películas de compositos basados en PLA.

Se han desarrollado satisfactoriamente varios enfoques para fabricar nanocompuestos PLA/arcilla, por polimerización in situ, intercalación en el fundido y en solución. La inclusión de nanosilicatos bien dispersados en una matriz polimérica ha permitido un vasto arreglo de cambios en propiedades, incluido el incremento en el módulo de almacenamiento, tensión y flexión, barrera, etc. Estudios de difracción de rayos X revelan que existe una buena afinidad entre una arcilla modificada orgánicamente y la matriz de PLA en un nanocomposito intercalado. La tasa de biodegradación del PLA puro puede incrementar significativamente después de preparar el nanocomposito. La cristalización de nanocompuestos PLA/arcilla indican que las nanopartículas de silicato bien dispersadas actúan como agentes nucleantes para la cristalización de PLA. El grado de miscibilidad de la arcilla con la matriz y la dispersión de arcilla presentan gran influencia en el comportamiento de cristalización y morfología de los nanocompositos.

Las arcillas como se obtienen de la naturaleza no llevan a la formación de nanocompositos por la mezcla física con los polímeros.⁶² Excepto con algunos polímeros hidrofílicos que presentan buena interacción con la parte inorgánica de los silicatos, las superficies de los silicatos tienen que procesarse organofílicamente con el fin de obtener la intercalación o exfoliación cuando se dispersen en la mayoría de los polímeros de ingeniería.

Esto se puede lograr por reacciones de intercambio catiónico con surfactantes catiónicos que incluyen alquil-amonios primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios o bien cationes alquil-fosfonio. Estos, son capaces de reducir la energía superficial del huésped inorgánico y permite un fácil mojado superficial por las moléculas poliméricas.⁶⁴ También, permiten atar grupos funcionales de las moléculas poliméricas químicamente a las capas de silicato o bien, proveen sitios para la iniciación de una polimerización in situ de los monómeros adecuados. Los cationes orgánicos deben ser capaces de reemplazar los cationes de la intercapa de silicato, o bien las colas inorgánicas con grupos funcionales pueden ser capaces de acomplejarlos. Cuando se aplica esta modificación empezando a partir de una solución acuosa, el proceso de intercalación lleva a una arcilla hinchada, con espacio intercapa de 1 a 4 nm. El agua se remueve sin modificar el grosor de la intercapa. Las moléculas poliméricas pueden entrar así en las intercapas resultando en una estructura exfoliada de un nanocomposito.

La cuestión de cómo las moléculas poliméricas son capaces de difundirse dentro del espacio intercapa de las arcillas, incluso su radio de giro promedio que es 10-20 veces más grande que el espacio 1-5 nm de la galería, ha atraído mucha atención en la última década. En nanocompositos poliméricos amorfos, esta cuestión no es tan crucial pues las moléculas poliméricas pueden estar en el bulto de la matriz polimérica o bien, confinadas dentro del espacio intercapa de las arcillas dependiendo de las interacciones entre la superficie de la arcilla y la matriz.

Sin embargo, en matrices poliméricas semicristalinas, la situación es mucho más compleja, pudiéndose presentar tres situaciones.

- a) Que las moléculas permanezcan en la fase cristalina de la matriz polimérica
- b) Que permanezcan en el estado amorfo
- c) Que se confinen dentro de la galería de la arcilla

También, se puede presentar una fase intermedia entre el apilamiento de la arcilla y las lamelas cristalinas de la matriz polimérica. Una de las interrogantes más evidentes, se refiere a la evidencia real de un confinamiento de las moléculas poliméricas.⁶⁴ Hasta ahora, no hay evidencia científica directa de que las moléculas poliméricas de la matriz se localicen dentro de la galería de los silicatos, en lo que se ha calificado como una estructura “intercalada” y que se ha deducido por el incremento del espacio intercapa de la arcilla. Y aún más, comprender el efecto del peso molecular del polímero, en el entendido que a menor peso molecular se tendrá mayor interacción con la arcilla y predisponiendo una estructura intercalada, en comparación con uno de mayor peso molecular que tiene que superar una barrera de alta energía para deslizarse dentro de un espacio confinado tan pequeño como 2 Å, o menos.

Ogata et al⁶⁵ fueron los primeros en reportar la preparación de mezclas PLA-organoarcilla en cloroformo caliente en presencia de MMT dimetil-diestearil amonio modificada (2C18MMT). Ellos encontraron que la arcilla en los composites PLA/MMT no se pudo intercalar cuando se prepararon por el método de evaporación de disolvente, indicando que la arcilla existe en forma de tactoides, es decir, varias monocapas de silicato apiladas. Estos tactoides son responsables de la formación de estructuras geométricas particulares en las mezclas, que llevan a la formación de superestructuras en el grosor de la película mezclada. Este tipo de superestructura incrementa el módulo de Young del híbrido.

Shina Ray et al⁶⁶ usan la misma técnica de intercalación en el fundido para la preparación de nanocompuestos PLA-organoarcilla. Los patrones de difracción de rayos X a ángulo grande y la microscopía electrónica de transmisión establecen claramente que las capas de silicato se encuentran intercaladas y distribuidas aleatoriamente en la matriz de PLA. La incorporación de pequeñas cantidades de *o*-PCL como compatibilizador en los nanocompositos permite un mejor apilamiento paralelo a las capas de silicato y también una fuerte floculación debido a las interacciones borde-borde hidroxiladas de las capas de silicato. Debido a las interacciones entre las placas de arcilla y la matriz en presencia de *o*-PCL, la fuerza de las interacciones disco-disco juega un rol importante en la determinación de estabilidad de las partículas de arcilla y por lo tanto la mejora de propiedades mecánicas de tales nanocompositos.

Otros estudios por el método de *intercalación en el fundido* son llevados a cabo por Picard⁶⁷, quien investigó el efecto de la OMMT en la cristalización de PLA; preparando películas de nanocompositos amorfos a partir del fundido, distinguiendo en primera instancia que la permeabilidad de gases disminuyó en función del contenido de arcilla. Encontró que la incorporación de pequeñas cantidades de OMMTs dentro del PLA favorece la cristalización de la matriz polimérica disminuyendo la temperatura de cristalización en frío. Un buen recocido permite obtener altos grados de cristalinidad combinados con lamelas cristalinas de alta fusión.

Como se ha observado, el procesamiento por extrusión disminuye la estabilidad térmica de los nanocompositos. Para contrarrestar esto, Meng⁶⁸ estudia el efecto que impone un extensor de cadena durante el fundido. Se cree que las arcillas modificadas orgánicamente aceleran la degradación térmica de la matriz polimérica debido a la presencia del órgano-modificador y la estructura que proporciona; con mayor exfoliación se presenta una degradación térmica mayor. Usaron tres extensores de cadena diferentes, mezclados con PLA durante el procesado observando que Joncryl[®] ADR-4368 incrementó considerablemente el peso molecular de la matriz polimérica, además de que modifica la estructura molecular de lineal a ramificada o entrecruzada dependiendo de la carga y temperatura de procesamiento. Éste extensor también mostró mayor estabilización térmica del nanocomposito PLA-Closita[®] 30B sin afectar la dispersión.

Lewitus et al⁶⁹ incorporaron MMT modificada orgánicamente a películas de PLLA usando una variedad de masterbatches procesados por extrusión, basados en PLA amorfo y semicristalino, así como poliésteres aromático-alifáticos biodegradables. Donde encontraron que el masterbatch de PLLA, el módulo mecánico incrementó 30%, la elongación un 40 % y la temperatura de cristalización en frío disminuyó en 15 °C comparado con el PLLA solo.

Najafi et al⁷⁰ reportan la síntesis de nanocompositos PLA-Closita 30B[®] junto con un extensor de cadena Joncryl[®] mediante intercalación en el fundido con cinco estrategias diferentes. Obtienen que el extensor de cadena incrementa el espacio intercapa de la closita, desplazando el pico característico de 4.73° de la closita a 2.2° en los nanocompositos en el patrón de rayos X. Las micrografías de SEM revelan que el nanocomposito sin extensor presenta una distribución uniforme de la closita debido a que la incorporación simultánea de la arcilla y el extensor deterioran el grado de dispersión, pues el extensor es base epóxico y reaccionará preferencialmente con los grupos carbonilos del poliéster, mismos grupos con los que los hidroxilos de la closita pueden reaccionar. Encuentran que el mejor método para obtener la mayor dispersión de arcilla es con una primera extrusión PLA/Arcilla (4%) y adicionando posteriormente PLA-Extensor junto con una segunda extrusión. El nanocomposito producto de esta metodología, presentaron la más alta viscosidad compleja y módulo de almacenamiento (G') debido a la mayor interacción polímero-arcilla por su buena dispersión. También presentó la más baja permeabilidad a gases (oxígeno) y mejores propiedades mecánicas que el polímero puro.

Feijoo et al⁷¹ comparan 2 montmorillonitas (MMTs) comerciales que fueron modificadas: 43B con una sal de amonio con un anillo aromático y una cadena alquílica en la estructura y la 72T con una sal de amonio con 2 cadenas alquílicas. Polimerizaron PLA amorfo (con 12% mol de D-lactida) en fundido con 4 wt% de montmorillonita modificada (OMM) a 150 °C con compresión de 4 min a 1.5 MPa. Observaron estructuras intercaladas apiladas y algunas parcialmente exfoliadas y, por rayos X a ángulo pequeño (WAXS) distinguen una mayor distancia intercapa en OMM72T por el efecto estérico de las dos cadenas alquílicas. La microscopía electrónica de transmisión muestra mayor dispersión de OMM43B, mismo que presenta mayor estabilidad térmica que OMM72T y PLA solo.

Carrasco et al⁷² realizan la modificación orgánica de montmorillonita con una amina cuaternaria con un sustituyente alquílico de 14 a 16 carbonos. Para la preparación del nanocomposito, primero se produce el “masterbatch”, usando un extrusor corrotativo con perfil de temperaturas de 145 a 195 °C, al cual se añaden los pellets de PLA y la OMMT. Después de granular y secar, se sujetan a una segunda extrusión. Esto, luego se diluye con PLA virgen en el extrusor, variando el porcentaje de OMMT. Observan que el proceso por extrusión disminuye el peso molecular del polímero significativamente, al igual que la estabilidad térmica.

Krikorian⁷³ estudia el efecto de OMMT comerciales en la cristalización de PLA, llevando a nanocompuestos completamente exfoliados (alta miscibilidad) e intercalados (baja miscibilidad), fabricados vía exfoliación-absorción. Las películas de los nanocompositos se fundieron y cristalizaron isotérmicamente a diferentes temperaturas. La cinética de bulto y los estudios de crecimiento esferulítico radial indican las propiedades de nucleación de las arcillas, por lo que se esperaría que en las estructuras intercaladas se incrementara la cristalización; pero los autores encontraron resultados contrarios; ligado al efecto de menor nucleación por la miscibilidad del modificador de la arcilla.

Por el método de *intercalación en solución*, Chang y colaboradores⁷⁴ elaboraron nanocompositos de PLA y varias organoarcillas por intercalación en solución. Evaluaron C16-MMT, DTA-MMT y Cloisita 25A, observando efecto de reforzamiento en las propiedades termomecánicas, morfología y permeabilidad de gases. Los resultados muestran la dependencia de estas propiedades con el tipo de organoarcilla y contenido de éste en la matriz polimérica. Comparados con PLA, los híbridos de C16-MMT y Cloisita, la estabilidad térmica disminuyó linealmente con el incremento de la cantidad de organoarcilla de 2 a 8% en peso. Todos los nanocompositos presentaron mayores propiedades de tensión. También, las propiedades de barrera incrementaron significativamente. Observaron mediante TEM que la mayoría de las capas de la arcilla se dispersaron homogéneamente en la matriz polimérica, aunque también se detectaron algunos aglomerados.

Mientras que por el método *in situ*, Paul et al⁷⁵ sintetizaron nanocompositos PLLA/capas de aluminosilicatos vía polimerización por apertura de anillo en presencia de dos MMTs modificadas orgánicamente. Cuando el organomodificador consiste de un catión de amonio contra grupos hidroxilos primarios, la polimerización se inicia por éstos grupos después de una adecuada activación. El crecimiento de las cadenas poliméricas fue injertado en la superficie de la arcilla a través de cationes de amonio hidroxifuncionalizados, produciendo nanocompuestos exfoliados con estabilidad térmica mejorada. Seongnam et al⁷⁶ combinan el método *in situ* y de fundido para hacer nanocompositos PLA/OMLS, obteniendo materiales con gran comportamiento de adelgazamiento (shear thinning) cuando el peso molecular de PLA injertado es también alto.

Dentro de otras investigaciones, Wang⁷⁷ estudia los efectos de la MMT modificada sobre las propiedades reológicas y morfología de PLA. El comportamiento reológico de los nanocompositos muestra dependencia de la temperatura y el contenido de OMMT. A cargas menores, la viscosidad compleja muestra un plato Newtoniano a bajas frecuencias y baja temperatura que se convierten en adelgazamiento con el incremento de temperatura.

En comparación, a altas cargas de OMMT (arriba del 5 %), se observa mayor adelgazamiento en el rango completo de frecuencia. Se presenta un comportamiento semisólido a grandes escalas de tiempo, indicando la formación de una red estructural a través de la matriz polimérica debido a las fuertes interacciones de PLA con OMMT que confinan el proceso de relajación de las macromoléculas.

Nieddu et al⁷⁸ preparan nanocompositos PLA-Arcilla usando MMT y Fluorohectorita, con y sin modificador orgánico a fin de evaluar las propiedades mecánicas y biodegradación en el plasma sanguíneo para posibles aplicaciones médicas. Los nanocompositos se conformaron via Brabender (licuados a alta temperatura). Encontraron un mejoramiento de las propiedades mecánicas de 4 al 35 % dependiendo de la carga y tipo de arcilla, además de que degradan más rápidamente que el polímero solo, incubados en el plasma sanguíneo. En la tabla 10, se resumen algunos de los trabajos más relevantes en la preparación de nanocompositos PLA-Arcilla, que describe Bordes⁷⁹. Tomando estos reportes como muestra significativa, hasta ahora el 60% de los métodos de preparación en fundido reportados en la literatura corresponden al fundido. Aunque si bien es cierto, el procesado en fundido disminuye el peso molecular del material, es la mejor manera de asegurar una mayor interacción en sistemas PLA-bentonita.

Tabla 10. Métodos de preparación y estructuras obtenidas en nanocompuestos PLA-Arcilla reportados.⁷⁹

Proceso	Sistema	Estructura
Intercalación en solución	MMT-N ⁺ (Me) ₂ (C ₁₈) ₂ /cloroformo	Tactoide
	SFM-NH ₃ ⁺ (C ₁₆)/dimetilacetamida	Intercalado
	MMT- NH ₃ ⁺ (C ₁₆)/dimetilacetamida	
	MMT-N ⁺ (Me) ₃ (C ₁₂) /dimetilacetamida	
	MMT-N ⁺ (Me) ₂ (C ₈)(tallow)/ dimetilacetamida	Exfoliado
	MMT-N ⁺ (Me)(EtOH) ₂ (tallow)/ dichlorometane	
	MMT-N ⁺ (Me) ₃ (C ₁₆) ⁺ citosan/cloruro de metileno	
Intercalación In-situ	MMT-N ⁺ (Me) ₂ (C ₈)(tallow)/ trietilamonio	Intercalado
	MMT-N ⁺ (Me) ₂ (C ₈)(tallow)/ octoato de estaño	Exfoliado
	MMT-N ⁺ (Me)(EtOH) ₂ (tallow)/ trietilamonio	
	MMT-N ⁺ (Me)(EtOH) ₂ (tallow)/octoato de estaño	
	MMT-N ⁺ (Me)(EtOH) ₂ (tallow)/ α - ω -diOH o-PEG/octoato de estaño	
Intercalación en el fundido	MMT- NH ₃ ⁺ (C ₁₈)	Intercalado-floculado
		Intercalado
	MMT- NH ₃ ⁺ (C ₁₈)/o-PCL	Intercalado-Floculado
	MMT- NH ₃ ⁺ (C ₁₈)/o-PEG	Intercalado
	MMT- NH ₃ ⁺ (C ₁₈)/tetraacetato de diglicerina	Intercalado
	MMT-N ⁺ (EtOH) ₂ (C ₁₈)	Intercalado
	MMT-N ⁺ (EtOH) ₂ (C ₁₈)/o-PEG	
	MMT-N ⁺ (EtOH) ₂ (C ₁₈)/ tetraacetato de diglicerina	
	MMT-N ⁺ (Me) ₃ (C ₁₈)	Intercalado
		Intercalado-Floculado
	MMT-N ⁺ (Me) ₂ (C ₁₈) ₂	Intercalado (tactoide de 5 a 7 capas)
	MMT-N ⁺ (Me) ₂ (C ₁₈) ₂ /PCL	Intercalado
	MMT-N ⁺ (Me) ₂ (C ₁₈) ₂ /o-PEG	
MMT-N ⁺ (Me) ₂ (C ₁₈) ₂ /PEG		

	MMT-N ⁺ (Me) ₂ (CH ₂ Ph) (C ₁₈)/o-PEG	
	MMT-N ⁺ (Me) ₂ (CH ₂ Ph) (C ₁₈)/PEG	
	MMT-N ⁺ (Me) ₂ (C ₈)(tallow)/	
	MMT-N ⁺ (Me) ₂ (C ₈)(tallow)/PBS	
	MMT-N ⁺ (Me) ₂ (C ₈)(tallow)/o-PEG	
	GPS-g-MMT-N ⁺ (Me) ₂ (C ₈)(tallow)/PBS	Exfoliado o Intercalado-Exfoliado
	MMT-N ⁺ (Me) ₂ (tallow) ₂	Intercalado
	MMT-N ⁺ (Me) ₂ (tallow) ₂ /o-PEG	
	MMT-N ⁺ (Me)(ButOH) ₂ (C ₁₈)	Floculado (tactoides de 1 a 3 capas)
	MMT-N ⁺ (Me)(EtOH) ₂ (tallow)	Intercalado
	MMT-N ⁺ (Me)(EtOH) ₂ (tallow)/o-PEG	
	MMT-P ⁺ (But) ₃ (C ₁₆)	
	Smectita- P ⁺ (But) ₃ (C ₈)	No intercalado
	Smectita- P ⁺ (But) ₃ (C ₁₂)	Intercalado
	Smectita- P ⁺ (But) ₃ (C ₁₆)	Intercalado de bajo orden
	Smectita- P ⁺ (Me)(Ph) ₃	No intercalado
	Mica- P ⁺ (But) ₃ (C ₁₆)	Intercalado y bien ordenado
	SFM-N ⁺ (Me)(EtOH) ₂ (coco alquil)	Intercalado-Exfoliado
		Intercalado-Floculado
	SFM-N ⁺ (Me) ₂ (tallow) ₂	Intercalado
	SAP-P ⁺ (But) ₃ (C ₁₆)	Exfoliado
Masterbatch	MMT-N ⁺ (Me) ₂ (EtOH) ₂ /PLLA/trietilamonio + PDLLA	Intercalado-Exfoliado
	MMT-N ⁺ (Me) ₂ (EtOH) ₂ /PLLA/o-PEG/trietilamonio + PDLLA	
	MMT-N ⁺ (Me) ₂ (C ₈)(tallow)/PLLA+PDLLA	Sin dispersión

Actualmente, se realizan grandes esfuerzos en investigación como lo es la modificación de arcillas, para obtener de manera simple un nanocompuesto con propiedades mejoradas.

3.3 Justificación

Cada método tiene sus ventajas y desventajas, y con base en las necesidades de la aplicación es que uno será más adecuado que otro. También es cierto, que dependiendo de las características del material, se adecuan los métodos en que se procesaran, como son el peso y arquitectura molecular así como contenido de monómero D-láctico en este caso.

Se ha descrito la importancia de PLA como un plástico potencial a aplicaciones de embalaje por sus características biodegradables y su obtención de forma natural y renovable, pero dependientes de su naturaleza molecular que les brindan en el mayor de los casos bajas propiedades térmicas y mecánicas. Es por ello, que este trabajo de tesis se enfoca en la preparación de compuestos PLA reforzados con arcillas, las nanopartículas más económicas conocidas (tan solo 500 g de Bentonita, una de las arcillas de filosilicato tipo 2:1, cuesta \$464.00 (Aldrich™) M. N.), cuyos contenidos serán de 1 al 7 % en peso respecto a la matriz polimérica; indicando que el gasto es prácticamente sostenible.

Dada la naturaleza del PLA, se pretende la interacción tipo Van der Waals con los iones de bentonita mediante los grupos hidroxilo terminales; por lo que no se considera necesario modificar orgánicamente a bentonita.

Son pocos los reportes de nanocompuestos PLA-Bentonita, incluso por el método de intercalación en solución; el cual usaremos con la finalidad de obtener películas delgadas sin defectos superficiales por consecuencia de la evaporación paulatina de disolvente. De esta manera, lograremos obtener nanocompuestos PLA-Bentonita con cambios importantes en las propiedades térmicas, mecánicas y reológicas como se ha discutido en este capítulo.

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. Preparación de los materiales

Se adquirió PLA en forma pellet de Nature Works. Con el objeto de crear películas delgadas del material, se preparan disoluciones en cloroformo manteniendo una concentración de $[PLA]= 10\%$ peso/volumen. Para el caso de los nanocompuestos la nanoarcilla se añadió al disolvente, mostrando estabilidad sin sedimentación por 48 h aproximadamente, posterior a este periodo se adicionó PLA en forma pellet a la solución bentonita-cloroformo manteniendo la concentración de polímeros 10% peso/volumen, con contenidos de bentonita del 1, 3, 5 y 7% en peso.



Fig. 4.1. Soluciones PLA-Bentonita preparadas.

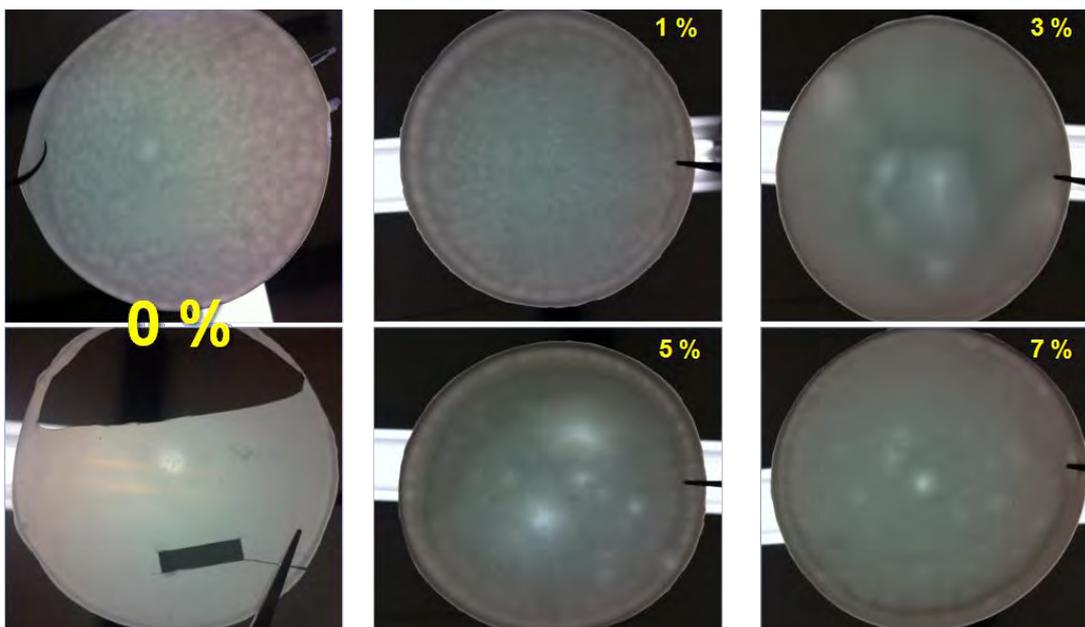


Fig. 4.2. Películas PLA-Bentonita preparadas por evaporación de disolvente con campana de extracción.

La incorporación en solución se adecua a rodillos de rotación con velocidad controlada durante 1 día. Las soluciones obtenidas (fig. 4.1) muestran estabilidad por 72 h hasta que la bentonita comienza a sedimentarse. Posterior a la agitación, la solución se coloca sobre recipientes de teflón para formar las películas por evaporación de disolvente a temperatura ambiente, bajo campana de extracción por 1 ½ días.

Las películas obtenidas son uniformes, con grosores de aproximadamente 200 μm cada una (fig. 4.2). A contra luz, las películas muestran diferencias de transparencia óptica, unas más granuladas y con mayor transparencia que otras.

4.1.1. Estudio de materiales envejecidos

Se realizó el comparativo con muestras que se prepararon inicialmente cuyo almacenamiento por siete meses a temperatura ambiente envejeció al material, con lo que denotaremos a estas muestras como *envejecidas*. Por muestra *reciente*, me refiero a las muestras que se prepararon y analizaron en el mismo periodo.

Para efectos gráficos, las muestras envejecidas que se prepararon primero corresponden al mes MARZO, y las muestras recientes al mes SEPTIEMBRE.

Las diferencias macroscópicas principales son la transparencia óptica y la fragilidad, mismas que son inferiores a las muestras preparadas en septiembre. Para cada análisis, todas muestras se secaron previamente a 45 °C y bajo vacío por 2.5 h, parámetros asignados por debajo de la temperatura de transición vítrea de PLA y a vacío para extraer el disolvente y remanentes de agua que la muestra llegue a absorber.

4.2. Métodos de análisis

4.2.1. Térmicos

El análisis térmico abarca el grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o un material) en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado. Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (DTA) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Así por ejemplo, la termogravimetría nos dice cuándo una muestra pierde o gana peso y cuánto, mientras que el DTA y el DSC nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor.⁸⁰

DSC tiene como fundamento el calor. Si una sustancia se calienta lentamente a presión constante de tal manera que la tasa de suministro de energía Q es dQ/dt y la tasa de aumento de temperatura T es dT/dt el calor específico de la sustancia a presión constante C_p es:

$$C_p = \frac{dQ}{dT} = \frac{\frac{dQ}{dt}}{\frac{dT}{dt}} \quad (10)$$

De aquí se deduce que si dT/dt se mantiene constante e igual a a , y dQ/dt es graficado contra T , el gráfico mostrará el valor de C_p en función de T . Esto, sin embargo, será cierto sólo a condición de que no haya transiciones de fase de primer orden como la fusión, en el intervalo de temperatura digitalizada. Si se presenta dicha transición, se requerirá energía para cambiar la fase sin que ocurra algún tipo de cambio de temperatura, de modo que, para la constante dT/dt , el valor de dQ/dt tendría que ser infinito. En la figura 14.3a se representa esto, donde C_p se ha considerado constante en cada lado de la transición, con valores ligeramente diferentes de los 2 lados.⁸⁰

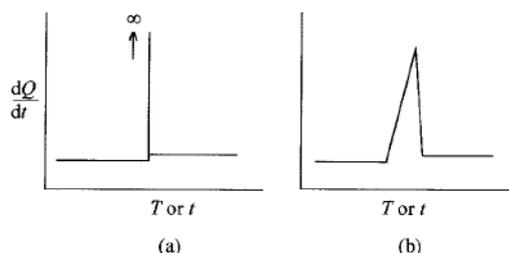


Fig. 4.3. Tasa de suministro de energía dQ/dt graficado contra T o tiempo para una sustancia que sufre una transición de primer orden: (a) gráfica teórica y (b) gráfica real para una sustancia calentada indirectamente con una resistencia térmica entre la muestra y el soporte.⁸⁰

La manera que se hace experimentalmente es poner la muestra en un soporte y medir la temperatura del soporte, en lugar de la muestra. Esto presenta dos efectos; el primero, que el soporte tendrá su propia capacidad calorífica, lo cual debe ser permitido para deducir el calor específico de la muestra; y en segundo lugar, que el calor es debe ser transferido del soporte a la muestra, de manera que habrá un retraso entre la temperatura promedio de la muestra y la temperatura del soporte. Una vez que la transición se completa, dQ/dt se convierte en una proporcional del nuevo calor específico de la muestra.

El gráfico de dQ/dt contra T durante una transición de primer orden por lo tanto aparecerá como se muestra esquemáticamente en la figura 4.3b, debido a los cambios uniformes de T con el tiempo, el área bajo la curva de dQ/dt contra T para cualquier rango de temperatura es proporcional a la energía total suministrada en el tiempo correspondiente. Por lo tanto, se pueden proveer con este análisis:

1. La dependencia de la temperatura del calor específico C_p ,
2. La temperatura de cualquier transición de primer orden y,
3. El cambio de entalpía durante la transición.

El análisis de un termograma de DSC se explica en el capítulo 1, exclusivo para polímeros.

Ahora bien, en un análisis termogravimétrico, se registra de manera continua la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura o del tiempo.⁸¹

En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

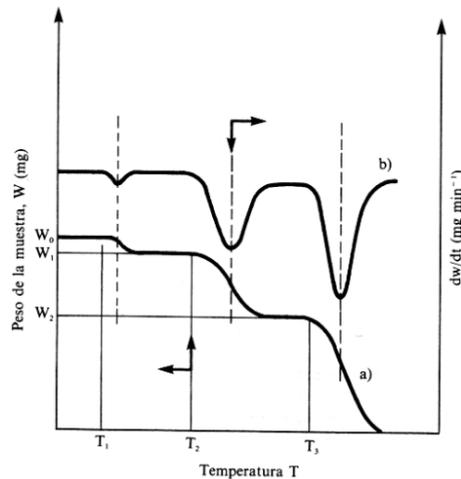


Fig. 4.4. Termogramas (a) diferencial y (b) convencional.

Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial (fig. 4.4) donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma respectivamente. Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y un microprocesador-microordenador para el control del instrumento, adquisición y visualización de datos. Además, existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento.

4.2.1.1. Templado

Los tratamientos térmicos modifican la estructura cristalina, sin alterar significativamente la composición química, dando a los materiales unas características mecánicas concretas, mediante un proceso de calentamiento y enfriamientos sucesivos hasta conseguir la estructura cristalina deseada. Los propósitos generales del tratamiento térmico son la eliminación de tensiones internas, homogeneización de las estructuras de moldeo, afino de grano y cambio de estructura. Los polímeros no responden a todos los tratamientos térmicos aplicables a los metales y cerámicos. Sin embargo, es común que algunos polímeros sean sometidos a un recocido de recristalización, después de una etapa de deformación o de un proceso de conformación. Por ejemplo, el polietileno-tereftalato (PET), al ser laminado experimenta esfuerzos inducidos que lo conducen a un estado amorfo, haciéndose rígido y quebradizo. Para aliviar al material de estos esfuerzos que lo pueden hacer fallar, se le somete a un recocido, el cual origina la recristalización del material. Como consecuencia, se forman cristales laminares, con lo que el PET adquiere un estado semicristalino con el correspondiente cambio en sus propiedades.⁸¹ Además, existen otros tipos de tratamientos térmicos isotérmicos (a temperatura constante), cuyo objetivo es bien facilitar que un polímero cambie su estructura amorfa hacia una cristalina o semicristalina; o bien se busca favorecer el crecimiento de cristales (esferulitas). El cambio de estructura como es de esperar puede cambiar las propiedades físico-mecánicas del polímero.

En los materiales compuestos los tratamientos térmicos se aplican fundamentalmente para modificar la microestructura y propiedades de la matriz, dependiendo de su naturaleza, es decir si es metálica, cerámica o polimérica. No obstante, según sea la naturaleza del refuerzo y sus particularidades éste también puede responder en algún modo al tratamiento térmico.⁸⁰ Por lo tanto, al aplicar un tratamiento térmico a un material compuesto puede esperarse un cambio en las propiedades volumétricas.

4.2.2. Mecánicos

Para un material que sufre deformación, el esfuerzo se define como la fuerza por unidad de área, la cual es expresada usualmente en N/m² (pascal, Pa) ó lbf/in² (psi).

$$\text{Esfuerzo} = \text{Stress} = \frac{\text{fuerza}}{\text{área transversal}}; \quad \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \text{ ó } \left[\frac{\text{lb}}{\text{in}^2} \right] \quad (11)$$

Se puede aplicar una carga sobre un material en tensión, compresión y corte, o cualquier combinación de estas fuerzas (fig. 4.5). Los esfuerzos de tensión son generados en respuesta a las cargas que empujan un objeto aparte mientras esfuerzos de compresión tienden a apretarlos juntos. Los esfuerzos de corte resisten cargas que deforman o separan mediante capas corredizas de moléculas pasando cada uno sobre uno o más planos. Estos esfuerzos también pueden encontrarse en tensión o compresión uniaxial debido a que el esfuerzo produce el máximo esfuerzo de corte sobre los planos a 45° a la dirección de la carga. La deformación de un objeto en respuesta a la carga aplicada es llamada *Strain*.⁸²

$$\text{Deformación } (\epsilon) = \frac{\text{longitud de deformación} - \text{longitud original}}{\text{longitud original}}; \quad \left[\frac{\text{m}}{\text{m}} \right] \text{ ó } \left[\frac{\text{in}}{\text{in}} \right] \quad (12)$$

También es posible denotar a la deformación por la relación de estiramiento; por ejemplo, la longitud de deformación sobre la longitud original.

Las deformaciones asociadas con diferentes tipos de esfuerzos son llamados deformaciones de tensión, compresivas y de corte. Si graficamos el comportamiento esfuerzo-deformación, se puede obtener una curva como se muestra en la figura 4.6 que representa una respuesta continua del material hacia la fuerza impuesta.

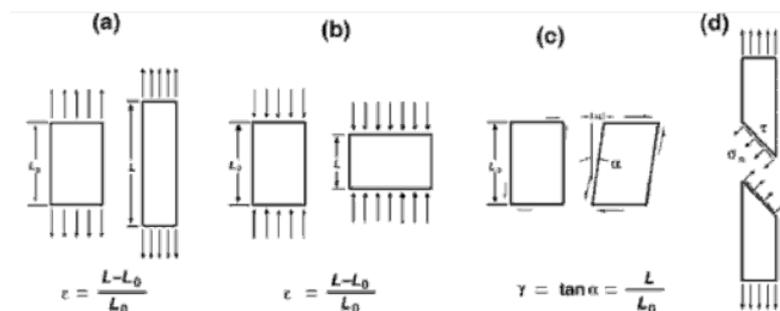


Fig. 4.5. Tres modos diferentes de deformación: a) Tensión, b) Compresión, c) Corte, d) Corte en tensión. Los esfuerzos de corte pueden producirse por tensión o compresión como en el caso d).

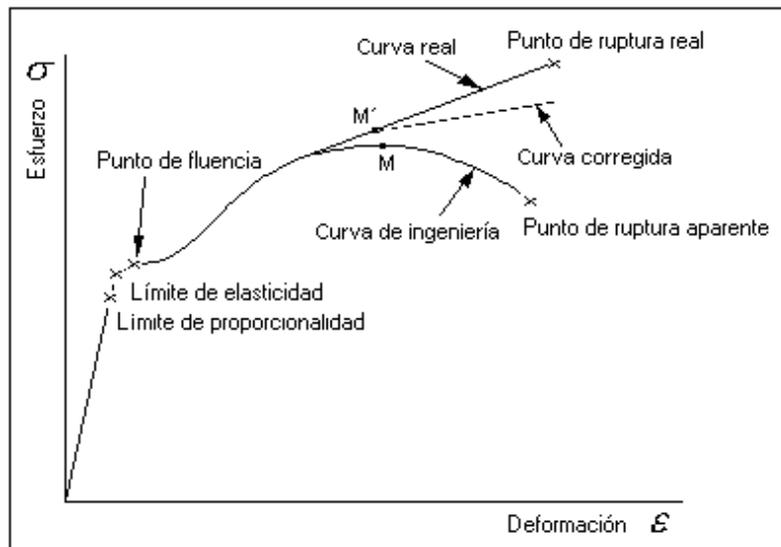


Fig. 4.6. Comportamiento esfuerzo-deformación de un material idealizado.

La curva esfuerzo-deformación de un sólido a veces puede ser demarcada por el límite de elasticidad (σ o YP) en regiones elásticas y plásticas. En la región elástica, la deformación ϵ incrementa proporcionalmente con el esfuerzo σ aplicado (ley de Hooke):

$$\sigma = E\epsilon \quad : \quad \text{esfuerzo} = (\text{pendiente inicial})(\text{deformación}) \quad (13)$$

La pendiente E , o constante proporcional de la curva esfuerzo-deformación tensión/compresión, es llamado el **módulo de Young** o módulo de elasticidad. Este es el valor del incremento del esfuerzo sobre el incremento de la deformación; entre mayor el valor de E , es más difícil deformar ese material.⁸²

En la región plástica, los cambios en la deformación ya no son proporcionales al esfuerzo aplicado. Además, cuando el esfuerzo aplicado se remueve, el material no regresa a su forma original, pero será deformada permanentemente, lo que se llama una deformación plástica. La figura 4.7 representa que pasará a nivel atómico cuando un material es deformado; los átomos individuales son distorsionados y estirados debido a que parte de la deformación se explica por una limitación del movimiento de los átomos de una sobre otro.

Cuando la carga es liberada antes de que los átomos se puedan deslizar sobre otros átomos, los átomos regresarán a sus posiciones originales, haciendo a la deformación elástica. Cuando un material se deforma plásticamente, los átomos se mueven una posición de tal manera que tendrá nuevos átomos vecinos y que, cuando la carga es liberada, no pueden regresar a sus posiciones originales. Respecto a la figura 4.6, un pico de esfuerzo puede verse que es seguido por una disminución aparente hasta que se alcanza el punto donde el material se rompe. Este pico de esfuerzo es conocido como resistencia máxima a la tensión (TS , punto M en el diagrama); el esfuerzo donde ocurre el corte se llama resistencia a la fractura (FS). En muchos materiales, como los aceros inoxidables, se tienen límites de elasticidad (YP) definidos.

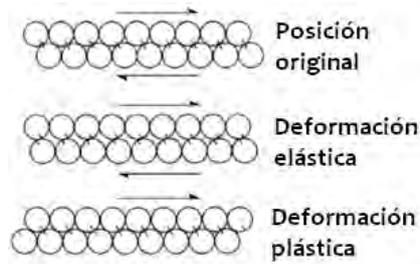


Fig. 4.7. Esquema de un modelo atómico bidimensional, mostrando la deformación elástica y plástica.

Este punto es caracterizado por un incremento temporal de la deformación sin mayor incremento en el esfuerzo.

Ahora bien, es necesario describir la dureza de los materiales. La dureza es una condición de la superficie del material, no representa ninguna propiedad de la materia y está relacionada con las propiedades elásticas y plásticas del material. Si bien, es un término que nos da idea de solidez o firmeza, no existe una definición única acerca la dureza y se la suele definir arbitrariamente en relación al método particular que se utiliza para la determinación de su valor. De esta manera algunas definiciones son:

1. Resistencia a la indentación permanente bajo cargas estáticas o dinámicas (dureza por penetración)
2. Absorción de energía bajo cargas de impacto o dinámicas (dureza por rebote)
3. Resistencia a la abrasión (dureza por desgaste)
4. Resistencia al rayado (dureza por rayado).

En este sentido definiremos dureza como la resistencia de un material a la deformación plástica localizada.⁸³ Los diferentes métodos desarrollados para medir la dureza en general consisten en producir una deformación local, en el material que se ensaya, a través de un indentador.

Los valores obtenidos son siempre dependientes del método y las condiciones en las que se ensaya por lo que para que un valor de dureza sea útil y permita su comparación debe estar acompañada de la indicación del método utilizado y las condiciones del ensayo. Los diferentes métodos utilizados para obtener los valores de dureza se pueden clasificar en dos grupos según la forma de aplicación de la carga:

1. Ensayos estáticos en lo que la carga se aplica en forma estática o cuasi-estática. En este caso un indentador se presiona contra la superficie de ensayo con una carga que se aplica en forma relativamente lenta. En general la medida de dureza en este tipo de ensayo resulta del cociente de la carga aplicada y el área de la huella que deja el indentador en la superficie, como es el caso de los métodos Brinell, Vickers y Knoop, o bien es una medida de la profundidad de la indentación como en el ensayo Rockwell.
2. Ensayos dinámicos en los que la carga se aplica en forma de impacto. En general el indentador es lanzado sobre la superficie a ensayar con energía conocida y el valor de dureza se obtiene a partir de la energía de rebote del penetrador luego de impactar en la muestra, como sucede en el método de Shore y en el de Leeb, ambos conocidos como métodos de dureza por rebote.

En los ensayos dinámicos los resultados obtenidos son dependientes de las propiedades elásticas del material que se ensaya y en general los valores son comparables entre materiales en los que dichas propiedades son iguales, o bien se requiere la calibración del instrumento antes de ensayar un material cuyo módulo elástico es desconocido. En general se mide dureza cuando se ha establecido una correlación entre la dureza y alguna otra propiedad del material, como por ejemplo la resistencia a la abrasión o al desgaste, la resistencia a la tracción, etc.⁸⁴ Se puede utilizar la medición de dureza para evaluar:

- La efectividad de un tratamiento térmico y resistencia al desgaste
- La maquinabilidad del material y resistencia a la tracción

Los ensayos de dureza son junto con el tracción son los más utilizados en la selección y control de calidad de los materiales.

El empleo de los ensayos de dureza como instrumento de clasificación y control de calidad en las líneas de producción ha sido favorecido gracias a la automatización de los ciclos de medición de los métodos tradicionales tales como el Rockwell o el Brinell. En el ensayo Vickers⁸⁵ el penetrador es una pirámide de base cuadrada, cuyas caras opuestas forman un ángulo de 136°. La dureza es función de la superficie lateral de la huella y de la carga aplicada.

$$HV = \frac{F}{S} \quad (14)$$

Como la superficie lateral de la huella no es una medida que se pueda medir directamente (fig. 4.8), la expresión en términos de dimensiones que se puede medir está en la ecuación 15.

$$H[\text{MPa}] = 1.8543677 * 9.80665 * 1000 * \frac{\text{Peso (gr)}}{d^2(\mu\text{m}^2)} \quad (15)$$

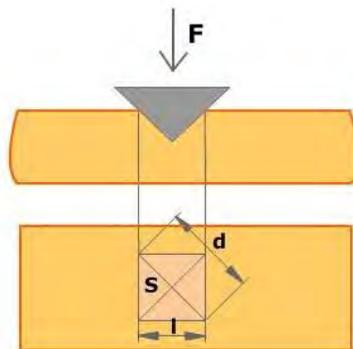


Fig. 4.8. Formación de huella sobre una superficie plana del material por indentación.

El ensayo Vickers tiene una serie de ventajas sobre el Brinell.

- Se puede emplear con piezas de espesores muy reducidos (hasta 0.2 mm).
- Puede medir dureza superficial aunque la huella sea poco profunda.
- Se puede utilizar en superficies cilíndricas o esféricas.
- Se puede utilizar indistintamente con materiales muy duros o blandos.
- No es necesario sustituir el penetrador al variar la carga (el valor de la dureza es prácticamente independiente del valor de la carga).

4.2.3. Reológicos

Se denomina *reología*, palabra introducida por Eugen Bingham en 1929, al estudio de la deformación y el flujo de la materia. La real academia española define reología como el estudio de los principios físicos que regulan el movimiento de los fluidos. Una definición más moderna expresa que la reología es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir.⁸⁶ Las propiedades mecánicas estudiadas por la reología se pueden medir con aparatos que permiten someter al material a diferentes tipos de deformaciones controladas y medir los esfuerzos o viceversa.

Existen dos métodos para medir la viscosidad. El primero es variar la deformación (velocidad de corte) y medir la fuerza resultante. Este tipo de instrumentos se denominan “instrumentos de deformación controlada”. El segundo es aplicar una fuerza controlada a la muestra y medir la deformación resultante.

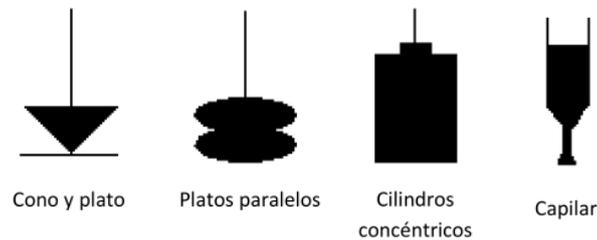


Fig. 4.9. Tipos de geometrías que se utilizan en un reómetro.

El esfuerzo cortante en un reómetro es impuesto por la geometría mediante la velocidad angular, mediante la relación entre el momento y la velocidad angular se puede calcular analógicamente el esfuerzo cortante y la razón (tasa) de corte aplicados.

Algunas de las geometrías comunes en este tipo de reómetros se pueden ver en la figura 4.9. El cono y plato es uno de los diseños más populares pues este aplica una velocidad de corte uniforme a toda la muestra, caso muy diferente al de geometría de platos paralelos que presenta una variación de velocidad de corte en la dirección radial.

Algunas propiedades reológicas más importantes son:

- Viscosidad aparente (relación entre esfuerzo de corte y razón de corte)
- Coeficientes de esfuerzos normales
- Viscosidad compleja (respuesta ante esfuerzos de corte oscilatorio)
- Módulo elástico (o de almacenamiento) y módulo viscoso (o de pérdida) (comportamiento viscoelástico lineal)
- Funciones complejas de viscoelasticidad no lineal

La respuesta de los polímeros y los recubrimientos a la deformación puede ser caracterizada por el comportamiento viscoelástico de los mismos. La elasticidad de un material se refiere a la habilidad del mismo a almacenar la energía de deformación y recuperar su configuración original luego que la fuerza responsable por la deformación sea removida.⁸⁷ Por otra parte la viscosidad de un material se refiere a la habilidad que posee el mismo para disipar o perder la energía de deformación a través de su fluencia.

Los materiales que exhiben ambos comportamientos se clasifican como materiales viscoelásticos. Cuando un material viscoelástico es sometido a una deformación, una porción de la energía de deformación es almacenada, mientras que el resto se pierde en forma de flujo. Cuando la fuerza responsable por la deformación es removida la energía almacenada es completamente elástica. Las propiedades viscoelásticas de los polímeros pueden ser medidas mediante un experimento mecánico dinámico sometiendo al material a una deformación sinusoidal. El modulo de almacenamiento o elasticidad G' y el modulo de pérdida o viscoso G'' pueden ser calculados a partir de la resistencia exhibida por el material. El modulo elástico o de almacenamiento es una medida de la dureza del material. $\tan \delta = G'' / G'$ es una medida de la pérdida de energía a través del flujo y la energía almacenada. Cualitativamente se puede decir que G' es una medida de la cantidad de fuerza necesaria para obtener del material una dada deformación. En pocas palabras se puede decir que cuanto mayor es G' más duro es el material y mayor es la energía necesaria para deformarlo. Si luego la fuerza responsable por la deformación es removida el material recupera casi totalmente su configuración original, lo cual significa que el material es elástico y que poca es la energía que se pierde debido a la fluencia del mismo. En este caso $\tan \delta$ es pequeña. Por otro lado aquellos materiales con valores grandes de $\tan \delta$ muestran una considerable pérdida de energía por fluencia reteniendo la geometría del estado deformado. En general las propiedades viscoelásticas de los polímeros dependen de la temperatura y de la frecuencia de la deformación.

Por lo tanto las propiedades viscoelásticas son frecuentemente determinadas como una función de la temperatura a una frecuencia dada o viceversa. En un experimento a frecuencia constante, en el régimen de temperatura donde el polímero está en estado sólido (estado vítreo) G' es grande y G'' o $\tan \delta$ son pequeños. Cuando la temperatura se va incrementando G' disminuye y $\tan \delta$ o G'' aumentan, indicando que el polímero se acerca a la región de transición vítrea, la cual se alcanza cuando $\tan \delta$ tiene el máximo valor. La temperatura a la cual $\tan \delta$ alcanza el máximo es bien conocida como la temperatura de transición vítrea T_g , del polímero. A medida que la temperatura continua creciendo G' sigue disminuyendo pero a una velocidad menor. Este régimen es conocido como la región de estado tipo hule (rubber-like regime).⁸⁸ Dependiendo de la estructura molecular del polímero $\tan \delta$ usualmente alcanza un mínimo y luego comienza a incrementarse lentamente. Para polímeros que carecen de entrecruzamiento (polímeros vulcanizados) G' comienza a descender rápidamente a medida que la temperatura aumenta.

4.2.4. Estructurales

La gran versatilidad de los materiales poliméricos para tener aplicación como plásticos, películas, capas protectoras y fibras se debe a la estructura tan compleja que llegan a formar. A esto, la difracción de rayos X ha venido a utilizarse exitosamente en el estudio de estructuras complejas, particularmente en polímeros semicristalinos. Los polímeros exhiben estructuras complejas a diferentes escalas de longitud^{89, 90} tal y como se ve en la figura 4.10.

Cuando un polímero es enfriado desde su estado fundido, una fracción de las cadenas poliméricas (0.5 nm en diámetro) cristaliza en lámelas o pequeños cristales (~10 nm) y otra fracción permanece amorfa. La organización de estos cristales en el siguiente nivel de jerarquía depende de un control externo. Entonces, las lámelas son organizadas en hebras (~100 nm) las cuales forman filamentos (~5 μm) y al final llegar a constituirse como fibras poliméricas (~0.5 mm). En la ausencia de una fuerza orientadora, las lámelas se organizan en esferulitas (1 μm a 10 μm en diámetro).

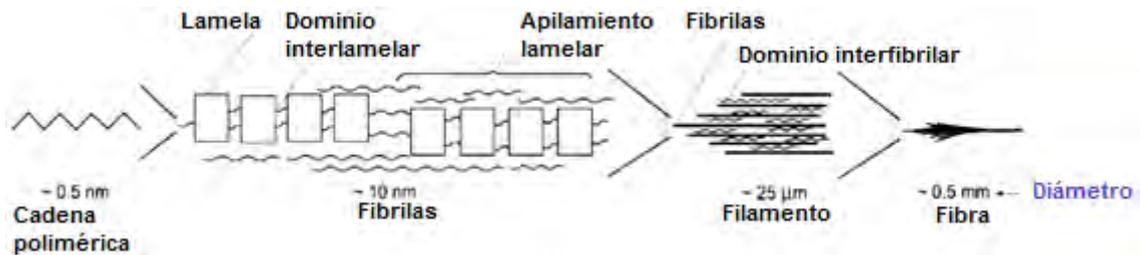


Fig. 4.10. Modelo de polímeros semicristalinos con orientación en diferentes escalas de longitud.⁹¹

Un continuo de estructuras ligadas con fase amorfa y fase cristalina están presentes en polímeros semicristalinos cuya complejidad es modelada en términos de valores promedio de estas dos fases. La fracción cristalina, grado de cristalinidad o índice cristalino son los parámetros principales que se obtienen de este modelo de dos fases. El valor del grado de cristalinidad utilizando difracción a ángulo grande (WAXS, por sus siglas en inglés) se determina comparando el área bajo los picos cristalinos con respecto al área total de la intensidad difractada.⁹² La precisión de estas mediciones se establece al introducir una línea base y un templado de fase amorfa y la elección adecuada de las reflexiones cristalinas.^{93, 94} Por otro lado, el desorden en el dominio cristalino se evalúa por medio de la ecuación de Scherrer. En este caso se mide el tamaño del cristal mismo que está relacionado a los anchos radiales (2θ) de las reflexiones a un ángulo de difracción 2θ . En realidad, hay dos contribuciones a la anchura radial, una es el tamaño y la otra es la paracristalinidad.^{95, 96}

El desorden en el dominio cristalino también es observado por las dimensiones de la celda unitaria. Aunque el cálculo de los parámetros de la celda unitaria requiere una medición precisa de las posiciones de todos los picos cristalinos, en la práctica, las posiciones relativas de estos picos seleccionados se usan para determinar los cambios en los parámetros de la celda unitaria.^{97, 98} La estructura a mayor escala que la celda unitaria (~1 nm hasta ~10 nm) es investigada por difracción de rayos x a ángulo pequeño (SAXS, por sus siglas en inglés). La metodología de este análisis se ha extendido y es accesible en la literatura de difracción de rayos X. Mientras la difracción a ángulo grande es útil para estudiar la orientación de los cristales y empaquetamiento dentro de estos, la difracción a ángulo pequeño es ampliamente utilizada para el estudio de estructura lamelar, así como el espesor de la capa transitoria entre el dominio amorfo y dominio cristalino. Por ejemplo, en el análisis de fibras, la difracción a ángulo pequeño proporciona información de los detalles de la morfología fibrilar, así como el diámetro de las hebras y su orientación.

Así, las técnicas de difracción de rayos X a ángulo bajo (SAXS) y ángulo grande (WAXS) resultan ser la forma más práctica de obtener información estructural en tres escalas de longitud: 1 nm, 10 nm y 100 nm. El principio de este método combinado es relativamente simple.⁹⁹ Durante el experimento dos detectores altamente sensibles se sitúan a diferente distancia mediante el cual deberán cubrir un amplio espacio angular ($\sim 100 \mu\text{rad} < \theta < 0.5$ radianes). Esto significa que se podrán obtener alrededor de cuatro órdenes de magnitud en el vector de onda q , donde q se define como:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (16)$$

En donde λ es la longitud de onda y 2θ es el ángulo de difracción. Muchos problemas en polímeros como cristalización, fundido, transformación de fase, formación de coloides y geles por mencionar algunos, pueden estudiarse por medición simultánea de WAXS-SAXS. Como ya se mencionó la difracción a ángulo pequeño (SAXS) incluye difracción de espacios reticulares con órdenes de magnitud de 10, 100, o incluso 1000 Å mientras que para WAXS se aplica la ecuación de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (17)$$

Donde 2θ es el ángulo de difracción, λ es la longitud de onda del haz de rayos X, y d es el espacio interplanar. Como se mencionó anteriormente, una medida cualitativa de la cristalinidad en materiales semicristalinos isotrópicos es directamente obtenida del espectro de WAXS.¹⁰⁰ El cambio de la cristalinidad en materiales isotrópicos a partir de reflexiones de ángulo grande puede determinarse calculando el área bajo la curva de difracción del material. Primero se encuentra la frontera entre las reflexiones de primer orden y segundo orden del halo amorfo. El siguiente paso es integrar el área entre las reflexiones cristalinas y el halo amorfo llamando a esta I_{cr} , y por último se puede calcular el índice de cristalinidad X_c :

$$X_c = \frac{I_{cr}}{I_{am} + I_{cr}} \quad (18)$$

Por otro lado, es conveniente analizar la estructura en el orden microscópico. La microscopía es el conjunto de técnicas y métodos destinados a hacer visible los objetos de estudio que por su pequeñez están fuera del rango de resolución del ojo normal. Por su parte, el microscopio *óptico* se basa en el uso de lentes ópticos que se sirven de la luz visible para crear una imagen aumentada al objeto. El microscopio óptico más simple es la lente convexa doble con una distancia focal corta. Estas lentes pueden aumentar un objeto hasta 15 veces.¹⁰¹ Por lo general se utilizan microscopios compuestos, que disponen de varias lentes con las que se consiguen aumentos mayores.

Mientras que, el microscopio *electrónico* utiliza electrones en lugar de fotones o luz visible para formar imágenes de objetos diminutos.

Los microscopios electrónicos permiten alcanzar una capacidad de aumento muy superior a los microscopios convencionales debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones "visibles". La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4 Angstroms y la longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es alrededor de 0.5 Angstroms.¹⁰² La técnica consiste de un haz de electrones que incide sobre una muestra y de la interacción de estos electrones con los átomos de la misma produce una serie de radiaciones secundarias: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones transmitidos, radiación X, electrones Auger, catodoluminiscencia y energía absorbida por la muestra (fig. 4.11). La utilización de una u otra nos permite obtener distintas informaciones sobre la muestra.¹⁰³

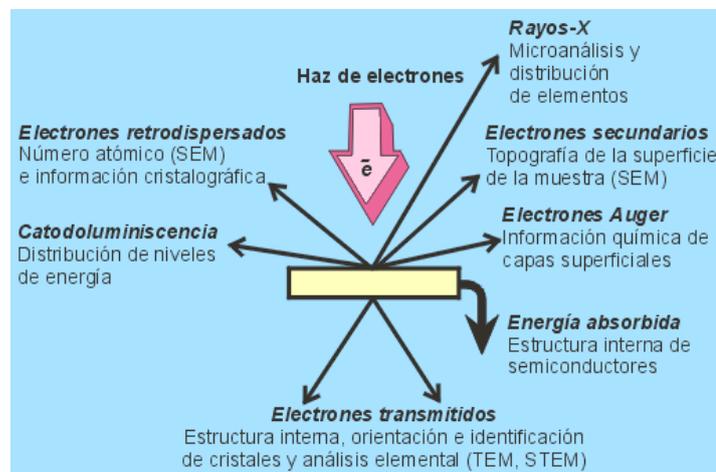


Fig. 4.11. Interacción del haz de electrones con la muestra y tipos de análisis posibles.

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV, sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra. La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda.

De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos.¹⁰⁴ El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra. El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Por su parte, la dispersión de luz a ángulo pequeño (Small Angle Light Scattering, SALS) también es utilizada para caracterizar microestructura de materiales semicristalinos.

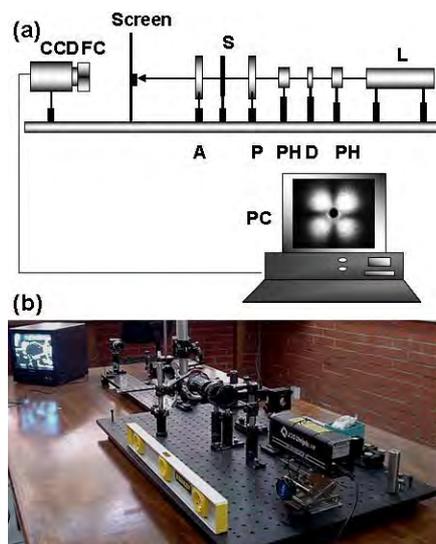


Fig. 4.12. a) Configuración experimental del equipo SALS. L: láser, PH: pinhole, D: filtro de densidad neutral, P: polarizador, A: analizador, CCD: dispositivo de carga acoplado, FC: lentes de enfoque, PC: computadora. b) Arreglo físico del instrumento.

El instrumento (fig. 4.12) tiene la ventaja de simplicidad de equipo, rápida detección y la presentación del patrón de ángulo-pequeño completo para su investigación. Un intervalo amplio del vector de difracción se logra al utilizar un detector CCD; esta característica del instrumento permite obtener datos de alta calidad de difracción de luz de sistemas de materia suave.¹⁰⁵

Esta técnica consiste en la exploración de un amplio rango de ángulo de dispersión (típicamente 90°), por lo tanto, los instrumentos estaban equipados generalmente con un fotómetro sobre un goniómetro de ángulo amplio. Después de los desarrollos durante más de medio siglo, esta técnica está ahora bien establecida. El dispositivo está especialmente adaptado para el estudio de sistemas con difracción débil y/o con evolución de la microestructura dependiente del tiempo en una gama espacial amplia con resolución de sub-micras. La técnica permite medir el tamaño, la anisotropía, la periodicidad radial y la estructura interna de las esferulitas de un polímero a una resolución por debajo de la alcanzada por microscopía óptica. Las aplicaciones de este instrumento para investigar la microestructura y las correlaciones espaciales en polímeros semicristalinos usando la teoría de Debye-Bueche, y en cristales líquidos poliméricos termotrópicos también son reportadas.

4.2.5. Espectroscopias para identificación molecular

La radiación infrarroja, es un tipo de radiación electromagnética de mayor longitud de onda que la luz visible, pero menor que la de las microondas.

El principio fundamental de la espectroscopia infrarroja es que absorbe radiación infrarroja cuando coinciden la energía radiante y la frecuencia de un movimiento molecular específico. Los átomos no se encuentran estáticos dentro de una molécula, sino que están en movimiento constante unos respecto a otros vibrando en torno a los enlaces que los unen a frecuencias constantes. La región más utilizada es la de infrarrojo medio; en ella para los análisis cualitativos y cuantitativos, se emplean los espectros de absorción, reflexión y emisión.¹⁰⁶

La cantidad de energía que una molécula contiene no varía de manera continua, sino que está cuantizada. Es decir, una molécula puede alargarse, doblarse o vibrar solo a frecuencias específicas correspondientes a niveles de energía específicos. Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración molecular con frecuencia igual a la de la luz aumenta e intensidad. Dado que cada frecuencia de la luz absorbida por la molécula corresponde a la vibración de un enlace específico, puede verse que tipos de vibraciones moleculares presenta una muestra determinando su espectro de infrarrojo. Trabajando de manera retrospectiva e interpretando este espectro es posible determinar los tipos de enlaces (grupos funcionales) que están presentes en la molécula. La interpretación completa de un espectro de infrarrojo es difícil, en virtud de que la mayoría de las moléculas orgánicas son tan grandes que existen decenas o cientos de posibles movimientos de estiramiento y flexión de enlaces; por tanto un espectro de infrarrojo contiene ciento o docenas de absorciones. En cierto sentido esta complejidad es valiosa, puesto que dicho espectro sirve como huella dactilar única de un compuesto específico. Sin embargo, no es necesario interpretar por completo un espectro de infrarrojo para obtener información útil sobre la estructura.¹⁰⁷

La mayoría de los grupos funcionales provocan absorciones características en el infrarrojo que cambian poco de un compuesto a otro. Para que un modo vibracional en una molécula sea activo al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente, de manera que por cada frecuencia de vibración hay una banda en el infrarrojo. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. En el caso de moléculas no polares, no absorben el infrarrojo.¹⁰⁸

Otra de las técnicas más importantes para identificación molecular es la resonancia magnética nuclear. Los núcleos poseen un momento magnético, esto significa que actúan como imanes que en un campo magnético, se alinean solo en dos direcciones; es decir, la orientación del dipolo nuclear está cuantizada. Una frecuencia correcta de radiación de radiofrecuencia hace que los núcleos absorban energía y pasen a un estado excitado (transiciones de espines nucleares). El principio de NMR se basa en que los núcleos con número impar de protones, neutrones o ambos tendrán un espín nuclear intrínseco.¹⁰⁹ Un núcleo que posee su spin alineado con el campo aplicado (fig. 4.13) tendrá una energía más baja que cuando tiene su spin alineado en dirección opuesta al campo.

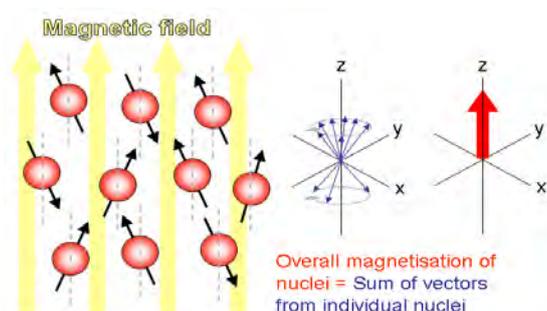


Fig. 4.13. Alineación de los espines por efecto de un campo magnético.

Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos) como lo son los átomos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P . En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar.¹¹⁰ Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β .

La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado B_0 . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín (fig. 4.14) y se tendrá mayor información acerca de los núcleos que forman la población.

Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β .¹¹¹ Se obtiene información del tiempo de relajación de los núcleos excitados, que se traduce en un espectro de RMN aplicando transformadas de Fourier.

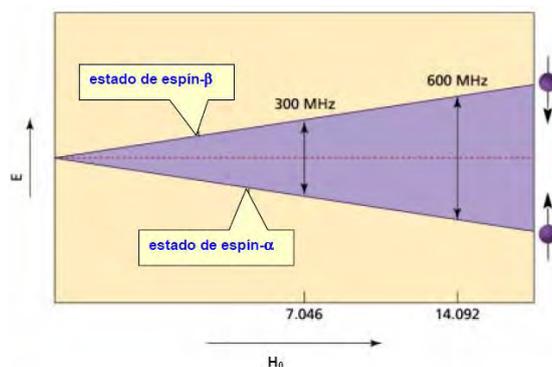


Fig. 4.14. Diferencia energética entre los estados de espín con el aumento de la fuerza del campo magnético.

Para la interpretación de espectros, principalmente de protón, son cuatro los parámetros a considerar: multiplicidad, constante de acoplamiento, desplazamiento químico, integral de la señal

1. Multiplicidad. Es el número de picos en una banda desdoblada en un espectro. Se determina con la ecuación:

$$m = 2nI + 1 \quad (19)$$

Donde n es el número de protones acoplados e l es el espín nuclear, que es diferente para cada núcleo. Los hidrógenos próximos entre sí (a 2 ó 3 enlaces) se influyen y provocan que las señales puedan ser complejas (multipletes).¹⁰⁹

n=0				1					singlete		
n=1				1	1				duplete		
n=2				1	2	1			triplete		
n=3				1	3	3	1		cuatruplete		
n=4				1	4	6	4	1	quintuplete		
n=5				1	5	10	10	5	1	sextete	
n=6				1	6	15	20	15	6	1	septete

Fig. 4.15. Intensidad de la señal dada por el triángulo de pascal, donde n es el número de núcleos vecinos.

También, cuando el espín es de $\frac{1}{2}$, se construye el triángulo de pascal para predecir la forma en cuanto a intensidad de la señal (fig. 4.15), dada la multiplicidad aplicando la fórmula 19.

2. Constante de acoplamiento. Es la separación entre los picos de una banda que nos dice la fuerza con que se acoplan los núcleos.
3. Desplazamiento químico. Es la posición de una señal en el espectro, expresada en función de una sustancia de referencia (generalmente TMS *tetrametilsilano*).
4. Integrales. Es el área bajo los picos, proporcional al número de núcleos equivalentes que originan la señal.

Por ejemplo, el espectro del acetato de etilo (fig. 4.16) se compone de un triplete que integra para tres protones a 1.2 ppm, de un singlete que integra para tres protones a 1.9 ppm y de un cuartete que integra para dos protones a 4.1 ppm. Este es el lenguaje habitual para describir un espectro de NMR de hidrógeno.

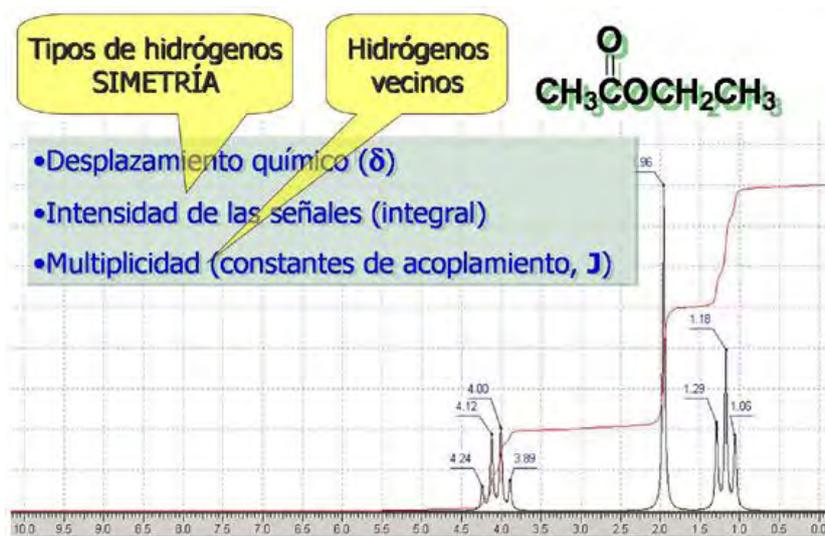
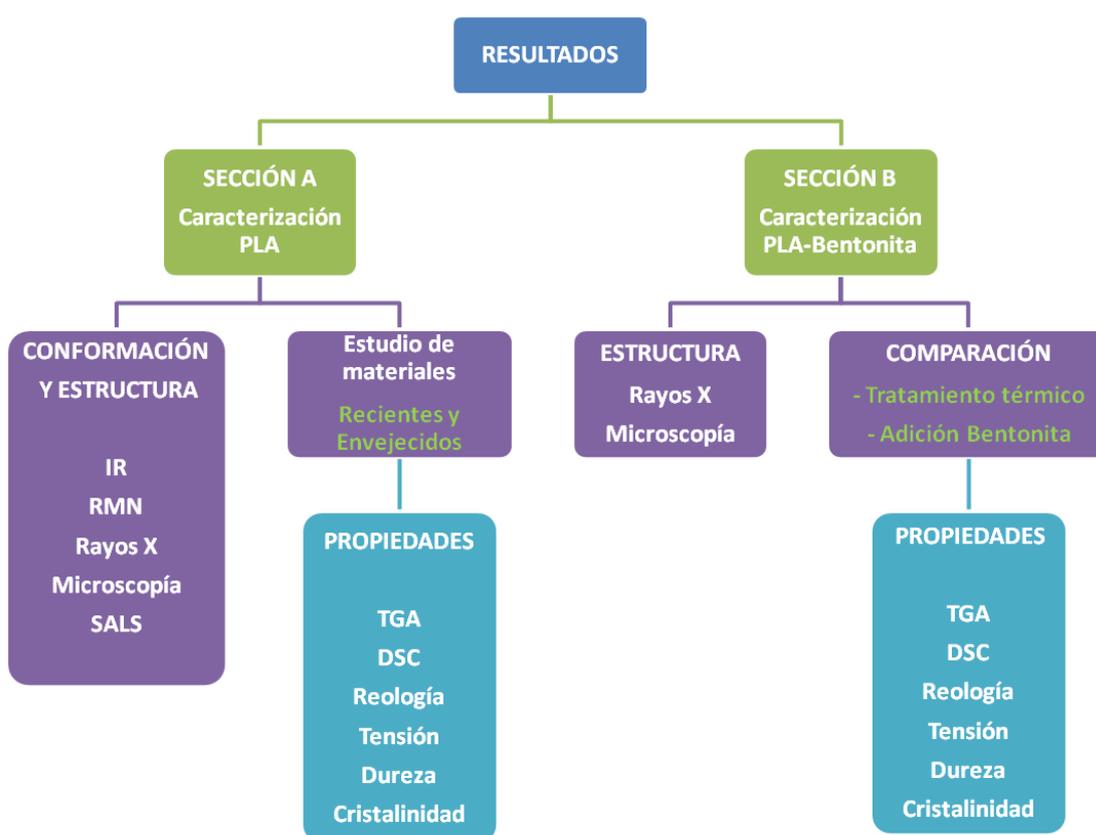


Fig. 4.16. Espectro de protón del acetato de etilo.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

En esta sección se abordan las caracterizaciones fisicoquímicas y estructurales del material utilizado; dividiendo la interpretación de resultados en dos secciones (A y B) bajo el siguiente diagrama.



SECCIÓN 5A

CARACTERIZACIÓN DE PLA

5.1. Composición y propiedades térmicas

El material de trabajo consta de pellets extruidos de PLA, obtenidos así de Nature Works. Para caracterizar el material se utilizaron técnicas espectroscópicas para definir la arquitectura molecular de las cadenas poliméricas; así como confirmar el tipo de estructura del mismo. Todos los análisis se efectuaron en películas de PLA formuladas por evaporación del disolvente. A continuación se describen cada uno de los estudios realizados para la caracterización molecular. En primera instancia se tratan aspectos relacionados a PLA y su identificación estructural; con muestras preparadas al momento (recientes); posteriormente se detallan las características del tratamiento térmico y la comparación de los materiales recientes y envejecidos.

5.1.1. Infrarrojo

Los análisis de infrarrojo se realizaron en un equipo Thermo Scientific IR NICOLET iS10. En este equipo, no se requiere ninguna preparación previa de la muestra, más que el secado en la estufa. Las bandas características que tiene el espectro en la fig. 5.1 se resumen en la tabla 11.

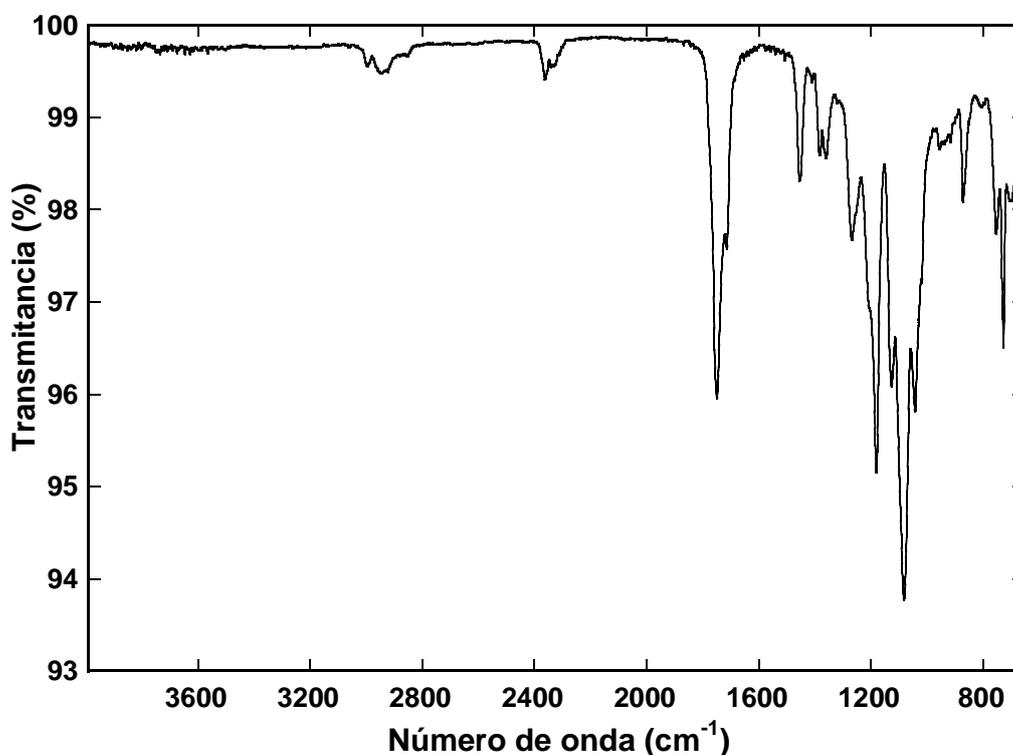


Fig. 5.1. Espectro de infrarrojo de PLA Nature Works.

Las vibraciones encontradas y reportadas en la tabla 11 aseguran la presencia de un poliéster. Las bandas a 956 y 872 cm^{-1} sugieren la formación de un doble enlace por un proceso de degradación de PLA¹¹² (fig. 5.2), con lo cual el peso molecular del mismo puede verse afectado por este proceso. La degradación térmica de los polímeros se puede definir como el deterioro molecular por efecto del sobrecalentamiento. A altas temperaturas los componentes de la cadena polimérica se pueden separar y reaccionar con otra molécula para cambiar las propiedades del polímero. Las escisiones aleatorias como la eliminación pirolítica¹¹³ resultan en especies conjugadas con dobles enlaces. Tenemos entonces un material con cadenas poliméricas degradadas resultado de su obtención en pellet por extrusión a altas temperaturas, y por ende, peso molecular reducido.

Tabla 11. Vibración de los enlaces por espectroscopia infrarroja de PLA.

Número de onda (cm^{-1})	Enlace	Tipo de vibración
2994 2947	C-H	Stretching para CH_3
1749	C=O	Stretching para éster
1714	C=O	Stretching para éster α - β insaturados
1455	C-H	Bending para CH_3
1383 1361	C-(C=O)-O	Stretching, dos vibraciones asimétricas acopladas
1269	C-O	Stretching para alcoholes
1180	C-(C=O)-O	Bending para éster
1127 1082 1043	C-O-C	Stretching de éter alifático
956 872	C=C-H	Wagging para ésteres vinílicos
753 727 705	C-H	Bending para sistemas polinucleares

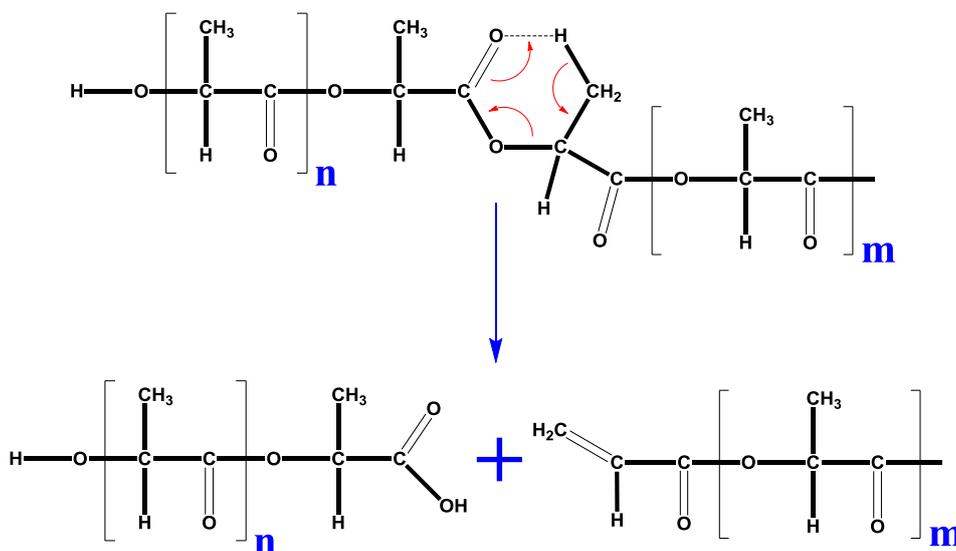


Fig. 5.2. Degradación pirolítica de PLA.

5.1.2. NMR

La espectroscopia por Resonancia Magnética Nuclear se realizó en un equipo Bruker AV300 (300 MHz), con muestra preparada en solución de cloroformo deuterado. La información que generó el espectro se encuentra en la tabla 12.

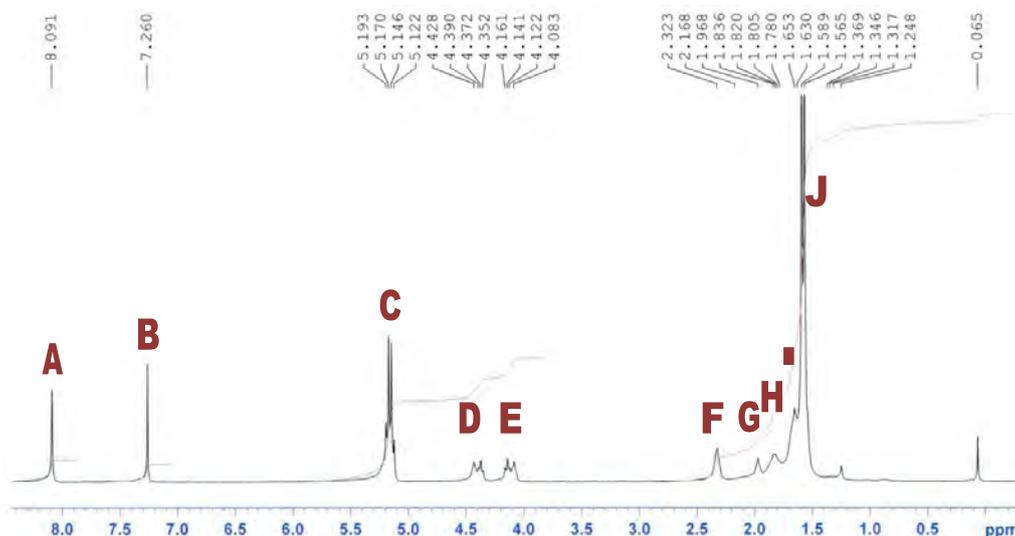


Fig. 5.3. Espectro de ^1H de PLA.

Tabla 12. Parámetros de ^1H en PLA.

Desplazamiento (ppm)	Multiplicidad	Protón que genera la señal	Relación de Integral	Acoplado a núcleo
8.09 (A)	Singlete	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CO})-$	1/1	--
7.26 (B)	Singlete	CDCl_3	--	--
5.16 (C)	Cuartete	CH	4/1	CH_3
4.38 (D)	Doble de triplete	CH	1/1	CH y CH_3
4.13 (E)	Doble de triplete	CH	1/1	CH y CH_3
2.32 (F)	Singlete	CH	1/1	--
1.97 (G)	Singlete	CH Diasterotopico	1/1	--
1.83 (H)	Singlete	CH Diasterotopico	1/1	--
1.65 (I)	Singlete	CH	1/1	--
1.58 (J)	Doblete	CH_3	9/1	CH

El espectro 5.3 confirma la aparición de grupos CH_2 por efecto pirolítico durante la obtención del pellet; y de igual manera revela grupos CH de diferente naturaleza.¹¹⁴ El hecho de que estos grupos CH estén acoplados a otros CH y CH_3 sugiere una estructura ramificada. Para un poliéster sencillo, llama la atención el pico a 8.09 ppm, indicativo generalmente para hidrógenos aromáticos, pero teniendo en cuenta el doble enlace por degradación y el entorno químico de estos hidrógenos, podemos asignar este pico al hidrógeno α al carbonilo terminal.

La información de la tabla 12 se pudo completar con la interpretación del espectro de carbono¹¹⁵ (fig. 5.4) y la correlación heteronuclear directa mediante el espectro a dos dimensiones HSQC (fig. 5.5). Los factores de desplazamiento del espectro de ^{13}C se encuentran en la tabla 13.

Existe la posibilidad de que haya ocurrido también hidrólisis ácida que generó un grupo aldehído por las señales de carbono a 165.64 ppm. La señal a 169.53 ppm se asigna al carbonilo α - β insaturado producto de la eliminación pirolítica.

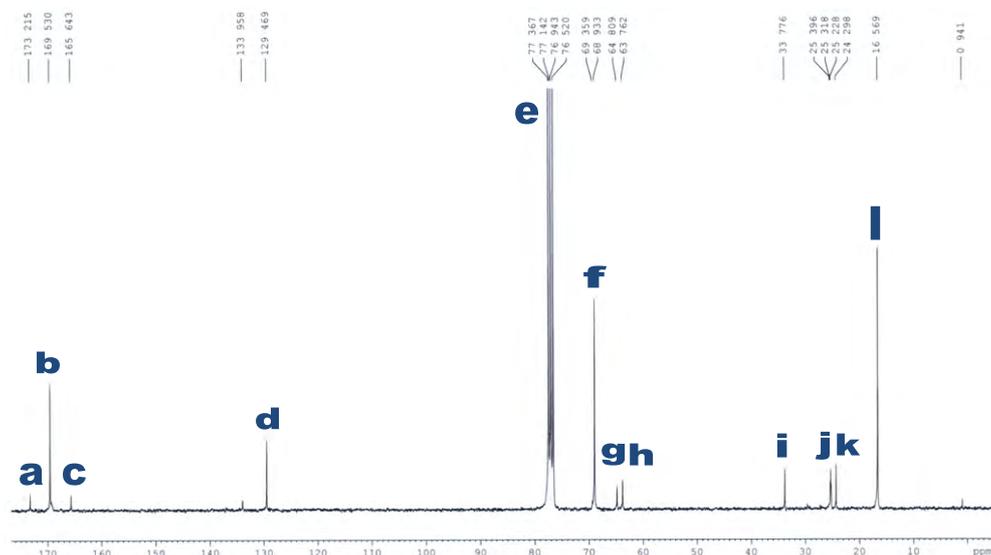


Fig. 5.4. Espectro de ¹³C de PLA.

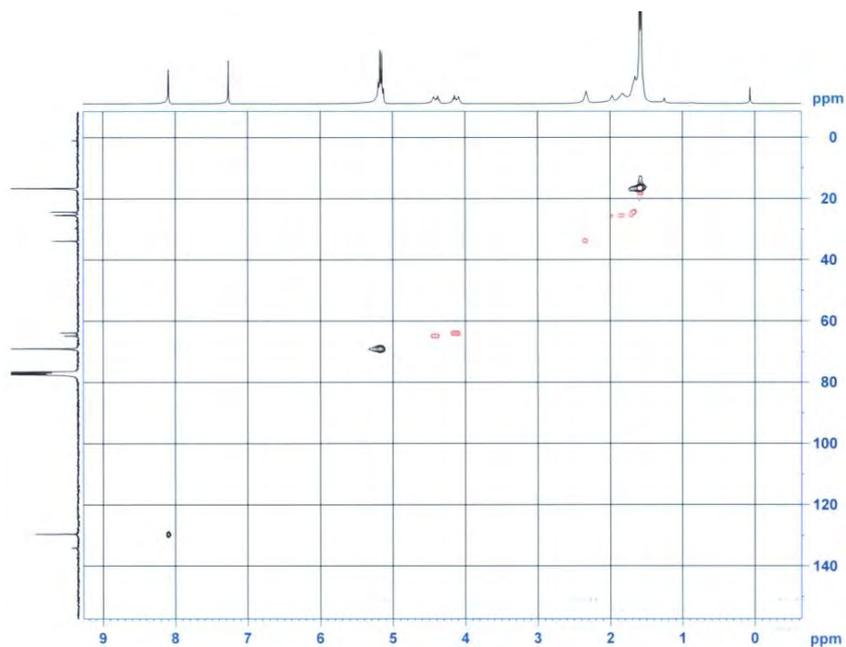


Fig. 5.5. Espectro de correlación directa heteronuclear (HSQC) de PLA.

Del espectro HSQC se logró identificar el grupo CH₂ con protones diastereotópicos, pues el entorno químico se percibe diferente para cada uno; además que la correlación directa permitió definir los grupos que generaron las señales en los espectro y así proponer una estructura de PLA ramificada (fig. 5.6).

Tabla 13. Parámetros de ^{13}C en PLA.

Desplazamiento (ppm)	Multiplicidad	Carbono que genera la señal
173.22 (a)	Singlete	$\text{C}-(\underline{\text{C}}=\text{O})-\text{OH}$
169.53 (b)	Singlete	$=\text{C}-(\underline{\text{C}}=\text{O})-\text{O}$ α - β insat
165.64 (c)	Singlete	$\text{C}-(\underline{\text{C}}=\text{O})-\text{H}$
129.47 (d)	Singlete	$\text{CH}_2=\underline{\text{C}}\text{H}-\text{R}$
77.04 (e)	Cuartete	$\underline{\text{C}}\text{DCl}_3$
69.15 (f)	Singlete	$\underline{\text{C}}\text{H}$
64.81 (g)	Singlete	$(\text{CH}_2)\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)(\text{COOH})$
63.76 (h)	Singlete	$(\text{CH}_2)\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)(\text{C}=\text{O})$
33.78 (i)	Singlete	$\underline{\text{C}}\text{H}$
25.32 (j)	Triplete	$\underline{\text{C}}\text{H}_2$
24.30 (k)	Singlete	$(\text{O})\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)(\text{R})$
16.57 (l)	Singlete	$\underline{\text{C}}\text{H}_3$

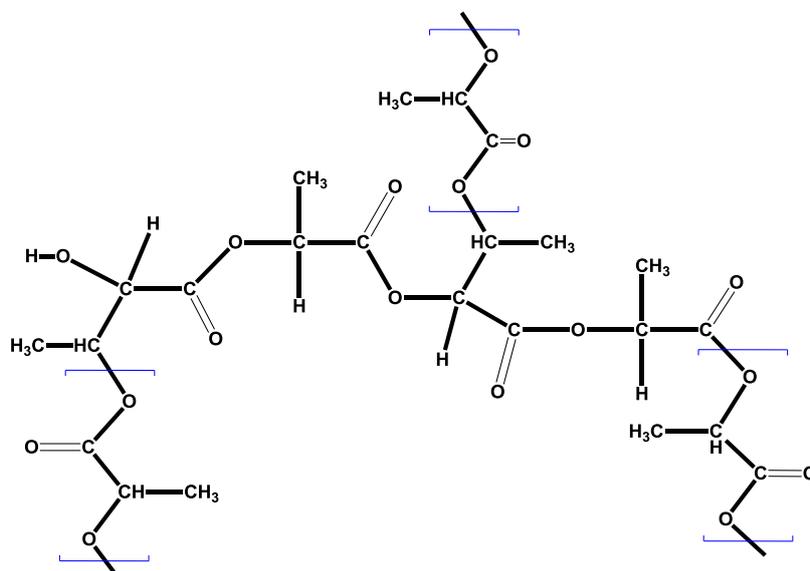


Fig. 5.6. Estructura propuesta de PLA ramificado.

Este arreglo estructural permite cierta flexibilidad de las cadenas y la tacticidad pudiese determinarse con otros estudios de correlación heteronuclear a 2 y 3 enlaces,¹¹⁶ análisis que no tenemos pero que se puede confirmar por las propiedades térmicas de PLA.

5.1.3. TGA

El análisis termogravimétrico de todas las muestras se realizó en una termobalanza TA-Q500 a una tasa de 10 °C/min hasta 700 °C en atmósfera de nitrógeno y 600 °C en atmósfera de oxígeno. Estos estudios revelan que la muestra de PLA envejecido (marzo) tanto en atmósfera oxidativa como en nitrógeno, presenta un escalón a aproximadamente 96 °C, indicando la pérdida de agua en la muestra (fig. 5.7); la cual es responsable también del proceso degradativo del poliéster. Se observa que en atmósfera oxidativa, la muestra de marzo pierde 3.23% de agua y la de septiembre 0.46%, mientras que en atmósfera inerte las pérdidas de agua son 3.18 y 0.46% respectivamente.

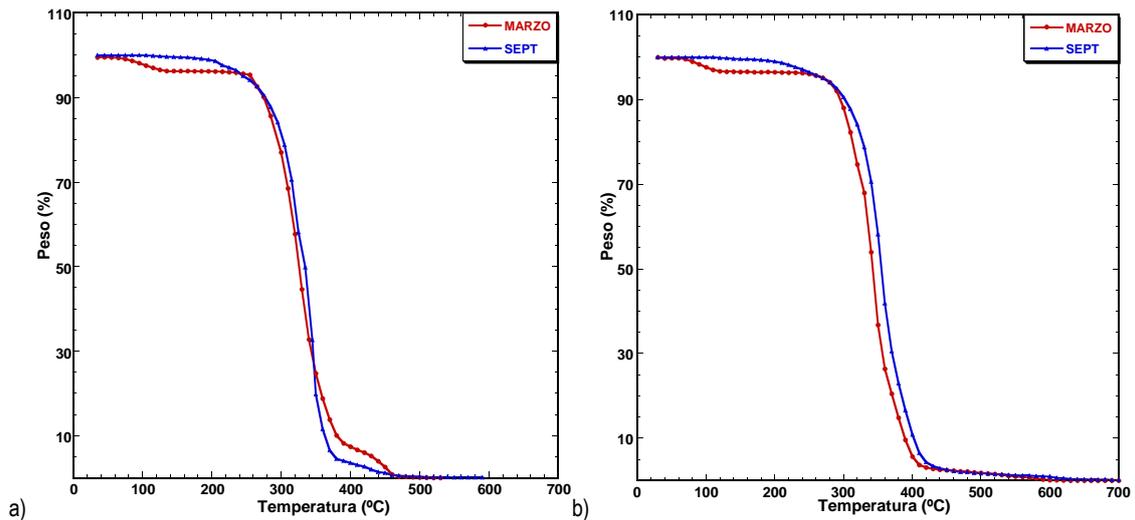


Fig. 5.7. Estabilidad térmica por análisis termogravimétricos de las películas de PLA en atmósfera de a) aire, b) nitrógeno.

Esto denota que las muestras envejecidas han absorbido agua, y que las muestras no son higroscópicas puesto que en las muestras recientes el contenido de agua es mínimo. Se encuentra también que la muestra reciente (sept) presenta una temperatura de degradación 20 °C más alta que la de marzo en atmósfera de oxígeno, y 11 °C más alta en el caso de nitrógeno. Estas temperaturas se encuentran en la tabla 14, donde T_1 muestra la temperatura en que ocurre la primera pérdida de peso importante, y T_{deg} es la temperatura de degradación del material, determinada mediante el máximo en la derivada de la pérdida de peso respecto de la temperatura. Esto quiere decir que la muestra de marzo, al tener peso molecular reducido, comienza a degradar a menor temperatura comparado a la de septiembre, y que además esta temperatura disminuye en una atmósfera oxidativa.

Tabla 14. Temperaturas de degradación en atmósfera de nitrógeno.

Muestra	T_1 O ₂ (°C)	T_{deg} O ₂ (°C)	T_1 N ₂ (°C)	T_{deg} N ₂ (°C)
Marzo	96	319	96	341
Sept	---	339	--	352

Observamos que este material presenta estabilidad térmica, mayor para las muestras recientes porque aun no han degradado; por ende este material puede ser tratado incluso a 200 °C, aunque es inevitable que el rompimiento de enlaces se dé por hacer tratamientos del mismo en estado fundido.

5.1.4. DSC

Las transiciones térmicas se determinaron en un equipo Mettler TA/DSC 30 bajo atmósfera de nitrógeno con ciclos de 0 a 200 °C a una tasa de 5 °C/min. Se encontraron diferencias significativas entre las muestras de marzo y septiembre, principalmente en la temperatura de transición vítrea y de cristalización. Las temperaturas características del primer calentamiento (que muestran las características del material después del procesado en película) se resumen en la tabla 15 y los termogramas se presentan en la figura 5.8.

La muestra marzo tiene una T_g 22 °C más alta que la de septiembre, es decir, que requiere mayor energía para hacer que las cadenas poliméricas fluyan y el material comience a ablandarse. Además, en la muestra marzo existe durante la transición vítrea, un relajamiento endotérmico de envejecimiento; incluso se ha reportado que la relajación entálpica para distintas condiciones de envejecimiento puede determinarse a partir de la forma y posición de este pico. Este envejecimiento es consistente considerando el proceso de degradación que se ha visto. El envejecimiento en cualquier polímero semicristalino se inicia con la degradación (o rompimiento de enlaces) en las regiones amorfas, exponiendo el contenido cristalino, que es por este efecto, mucho mayor en la muestra marzo y por eso requiere mayor energía para fluir. A consecuencia de este desfase, la temperatura de cristalización en la muestra envejecida se encuentra tardía respecto a la de septiembre.

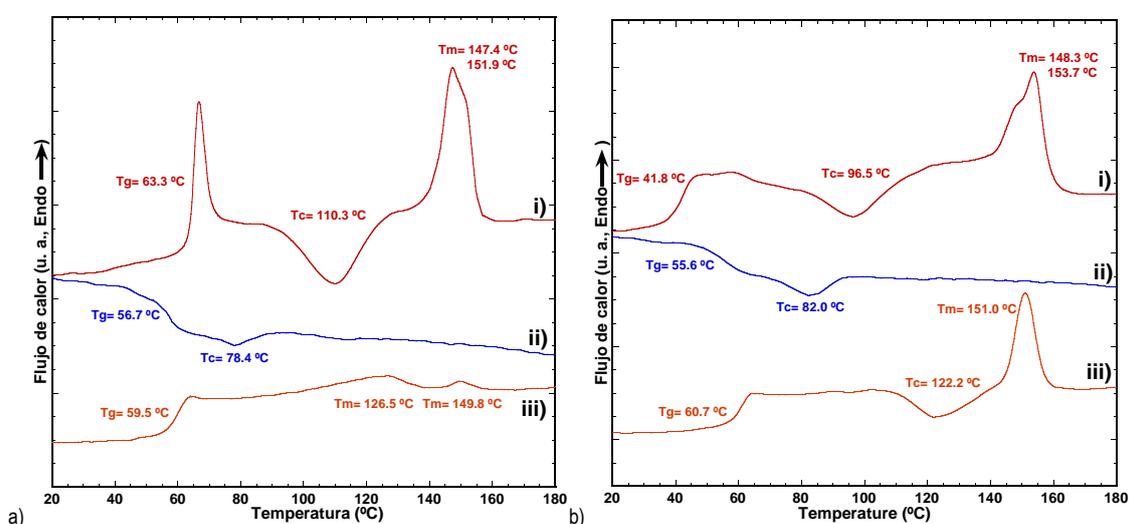


Fig. 5.8. Transiciones térmicas de películas de a) Marzo y b) Septiembre de PLA en los ciclos i) 1er calentamiento, ii) 1er enfriamiento y iii) 2do calentamiento.

Tabla 15. Temperaturas de transición en PLA del 1er calentamiento.

MUESTRA	MARZO	SEPTIEMBRE
T_g (°C)	63.3	41.8
T_c (°C)	110.3	96.5
T_m (°C)	147.4 151.9	148.3 153.7

El doble pico de fusión sugiere estructuras similares, lo cual confirmaría la especie con doble enlace y la convencional. Por otro lado, la fusión en aproximadamente 152 °C para PLA es muy baja, y se ha encontrado reportada en PLA sindiotáctico,¹¹⁷ consistente a la estructura propuesta para este material en la figura 5.6. En cuanto al segundo calentamiento, es difícil comparar ambos comportamientos, pues para su análisis la cantidad de muestra de marzo fue mínima; pero apreciamos en esta la fusión de los cristales generados por el enfriamiento controlado y que no se presentan en las muestras recientes.

5.2. Propiedades viscoelásticas

Las propiedades reológicas se determinaron con un equipo en modo rotación CVO Bohlin de Malvern Instruments.

Con el barrido de amplitudes se determina el esfuerzo que se aplicará con el régimen viscoelástico lineal (LVR), fijado para el caso de PLA a 100 Pa (dato intermedio) para no forzar al equipo usando valores límite del LVR. Del barrido de frecuencias, obtenemos los módulos elástico y viscoso, así como la viscosidad compleja y el módulo de amortiguamiento $\text{Tan}\delta$. Los estudios se realizaron en el estado fundido del material, a 165 °C. La figura 5.9a muestra la comparación entre el material en pellet y en película, notando que el pellet presenta módulos de almacenamiento y pérdida mayores que aquellos tratados en la formación de películas por el método de solución. La formación de la película conlleva a una reducción de estos módulos debido al arreglo estructural que obtuvo por la interacción con el disolvente e incluso, puede tratarse de un efecto lubricativo por disolvente remanente¹¹⁸. Ahora bien, dentro de las películas mismas, se tiene la comparación de las muestras marzo y septiembre, y es evidente que la muestra de marzo presenta menores módulos debido a la degradación que ha sufrido y su tratamiento en película. De igual manera, se ha comparado el efecto del pre-tratamiento de las muestras ante los análisis reológicos. Siguiendo esta analogía, observamos que la viscosidad compleja (fig. 5.9b) es mayor para el pellet, pues al tener regiones cristalinas, requiere más esfuerzo para hacer fluir las cadenas.

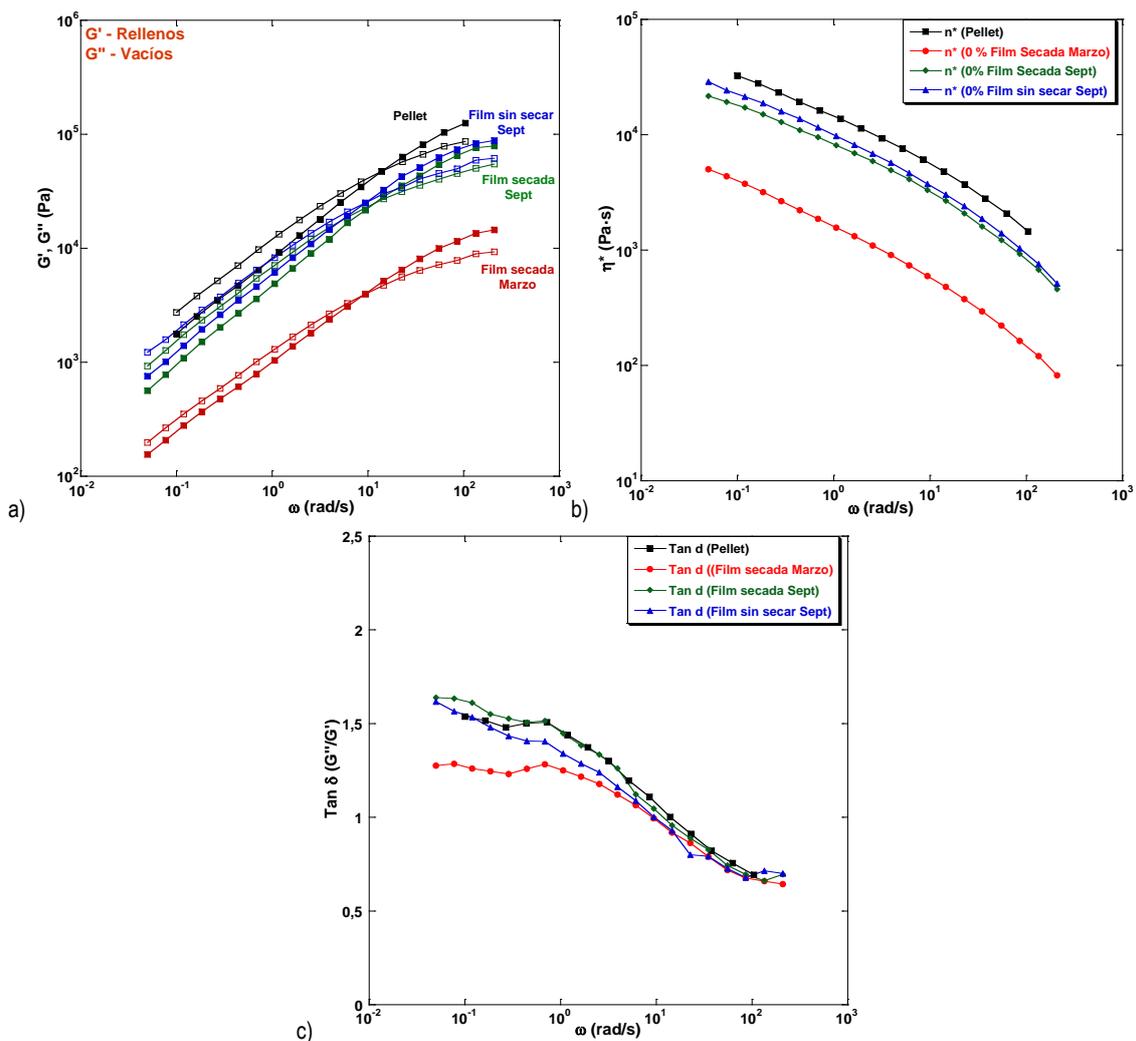


Fig. 5.9. Propiedades reológicas de PLA. a) Barrido de frecuencias, b) Viscosidad compleja y c) $\text{Tan}\delta$ de pellet y películas de marzo y septiembre de PLA, determinados a 165 °C y 100 Pa de esfuerzo.

El comportamiento del material a frecuencias cortas es predominantemente viscoso y a frecuencias largas es predominantemente elástico (fig. 5.9c), consistente con otros trabajos reportados.¹¹⁹ El comportamiento completo se puede obtener realizando la superposición tiempo-temperatura de los barridos de frecuencia a diferentes temperaturas. Para estos materiales, también se realizó el estudio **Creep-Recuperación**. El modo creep consiste en aplicar una carga estática constante a una muestra y deformarla por determinado tiempo mientras que el modo recovery mide como se recupera el material una vez que la carga es removida. La figura 5.10 muestra el estudio a 200 s de creep y 300 s de recovery de los materiales marzo y septiembre (ambos secados en estufa previamente a 90 °C y vacío por 2 h); donde se observa que el material marzo presenta mayor deformación, de acuerdo a la fórmula (20); la cual explica la diferencia de deformación entre el estado final y el inicial una vez que se retira el esfuerzo aplicado, determinado como el porcentaje de recuperación de la deformación.

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\% \text{ Deformación Creep} - \% \text{ Deformación Recuperacion}}{\% \text{ Deformación Creep}} \cdot 100 \% \quad (20)$$

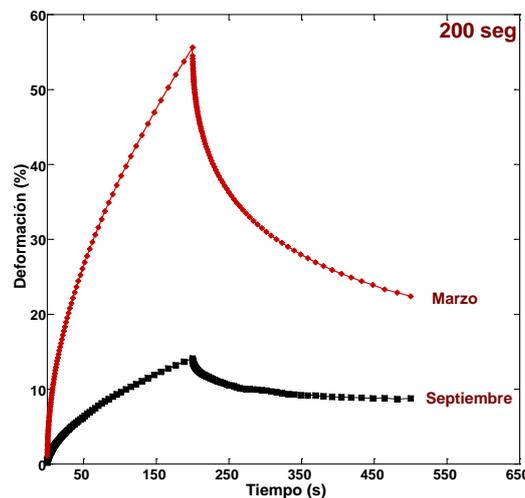


Fig. 5.10. Diagrama Creep-Recuperación de las muestras marzo y septiembre.

Es notorio que la deformación para el material de marzo es mucho mayor que el otro, debido al proceso de degradación del mismo. Este material muestra una recuperación del 59 % mientras que para el de septiembre es del 37 %. Y es considerable que tenga mayor recuperación puesto que su deformación durante el creep fue mayor. Con este resultado, denotamos la importancia de la degradación del material y por ende, del peso molecular en el diseño para alguna aplicación, pues el comportamiento (en este caso a un esfuerzo constante) estará determinado por estos factores.

5.3. Propiedades mecánicas

5.3.1. Ensayos de tensión uniaxial

El diagrama esfuerzo-deformación del material se obtuvo mediante ensayos de tensión en un equipo LINKAM TST350, usando probetas rectangulares y aplicando una velocidad de deformación de 5 mm/min a temperatura ambiente.

Este análisis se realizó en una muestra de septiembre, puesto que no se tenía material suficiente para la probeta del material de marzo. De la zona elástica, para este material se obtuvo un módulo de Young de 315 MPa. Por la forma de la curva (fig. 5.11), se indica que es un material muy resistente y ligeramente tenaz, que incluso llegó al 100% de deformación y no fracturó.

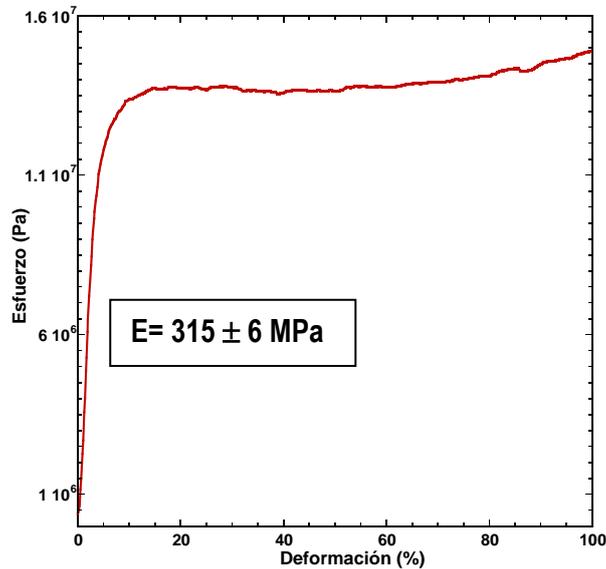


Fig. 5.11. Curva Esfuerzo-Deformación de PLA.

Un PLLA de peso molecular considerable, presenta un módulo de Young superior a los 3400 MPa;¹²⁰ con esta comparación distinguimos el efecto que tiene el contenido de monómero D-Láctico así como la estructura y arquitectura molecular de las cadenas que reducen el módulo mecánico en 1 orden de magnitud para este material.

5.3.2. Indentación

Las medidas de dureza tipo Vickers se determinaron por microindentación en un equipo LEICA VMHT MOT con cámara Leica DFC320. Los análisis se aplicaron a ambas muestras tomando el promedio de once medidas de indentación.

Para asegurar que la medida no es dependiente del peso, se realizaron las pruebas a 3 pesos de carga diferentes durante 6 segundos (parámetro en polímeros)¹³⁴ y con éstas, se calculó la dureza. La dureza se determina aplicando la fórmula 21, que se compone del factor correspondiente a la punta ($1.85=2\text{sen}(136^\circ/2)$), donde 136° es el ángulo de la base piramidal cuadrada), la fuerza gravitacional y dimensión de la huella.¹²¹

$$HV [MPa] = 1.8543677 * 9.80665 * 1000 * \text{Pendiente} \quad (21)$$

Las condiciones durante la medición fueron 54 % de humedad relativa y 23 °C. Los datos promedio de las mediciones así como el error experimental se detallan en la tabla 16. A partir de la pendiente, en los gráficos de carga-d² se obtiene directamente la dureza con la fórmula 21.

En la figura 5.12 se muestran algunas de las huellas aplicadas con cargas de 15, 25 y 50 gramos en las muestras marzo y septiembre. Cabe mencionar, las diferencias en la superficie de ambas muestras; donde en las de septiembre, la superficie se caracteriza por granulación y estructuras cristalinas que en la muestra de marzo no se distinguen.

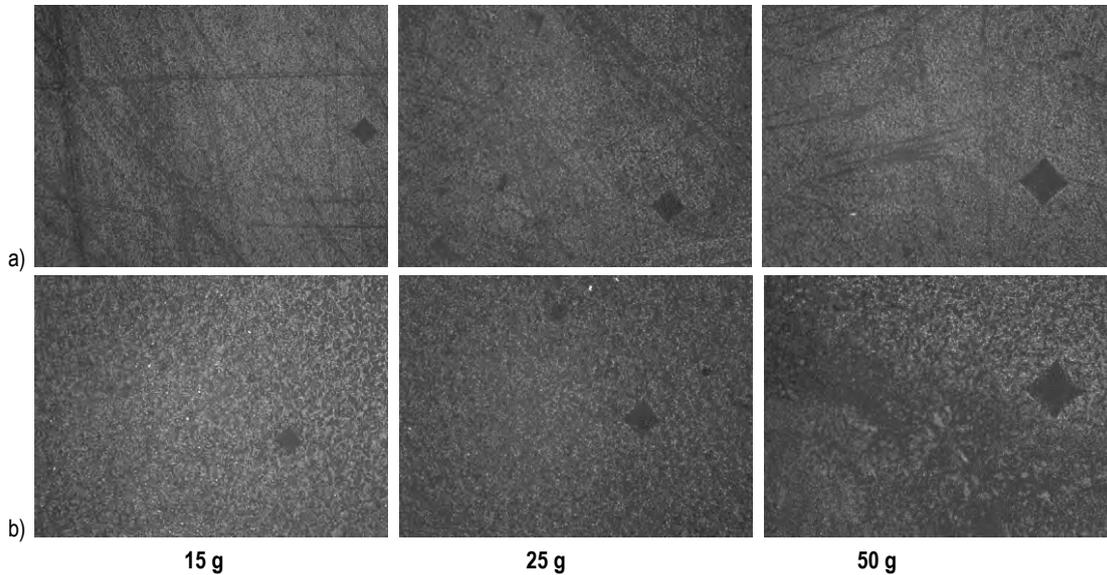


Fig. 5.12. Micrográficas de la indentación de PLA a) Marzo y b) Septiembre.

El rayado superficial es efecto de la forma del molde de teflón en que se formó la película. La figura 5.13 demuestra la independendencia de la carga aplicada en la determinación de dureza en ambas muestras. Esto nos sirve para optimizar tiempo al elegir una sola carga para aplicar a las muestras con tratamiento térmico que se discutirán más adelante.

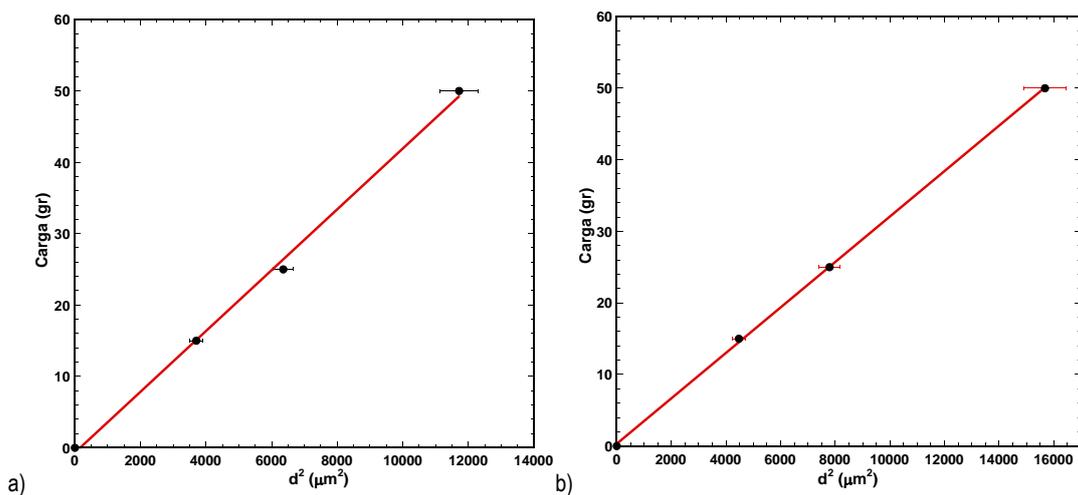


Fig. 5.13. Relación carga-área diagonal en la determinación de dureza de los materiales de a) marzo y b) septiembre.

Las ecuaciones correspondientes a las líneas de los gráficos anteriores son:

$$\text{MARZO: } y = 0.00426x - 0.69080 \quad (22)$$

$$\text{SEPTIEMBRE: } y = 0.00317x + 0.31690 \quad (23)$$

De los cuales se utiliza la pendiente para aplicarse en la ecuación 21 y así obtener la dureza, cuyos cálculos se resumen en la tabla 16.

Tabla 16. Medidas de dureza por microindentación para PLA.

MUESTRA	CARGA (g)	DIAGONAL PROM. (μm)	DESV. STD. (μm)	DUREZA (MPa)
MARZO	15	60.84	2.3	78
	25	79.72	3.6	
	50	108.23	3.6	
SEPTIEMBRE	15	66.85	2.7	58
	25	88.25	1.8	
	50	125.19	1.2	

La dureza disminuye para las muestras de septiembre respecto de las de marzo; y es que la dureza de un material está directamente relacionada con la cristalinidad. Entre mayor sea el contenido de regiones cristalinas, mayor dureza presenta el material. Al cabo de 7 meses, el material ha perdido 25 % de su dureza original.

5.4. Sistema cristalino

5.4.1. WAXS2D

La difracción de rayos X a ángulo grande se realizó con un equipo Microstar Mar 345 DTB con detector 2D.

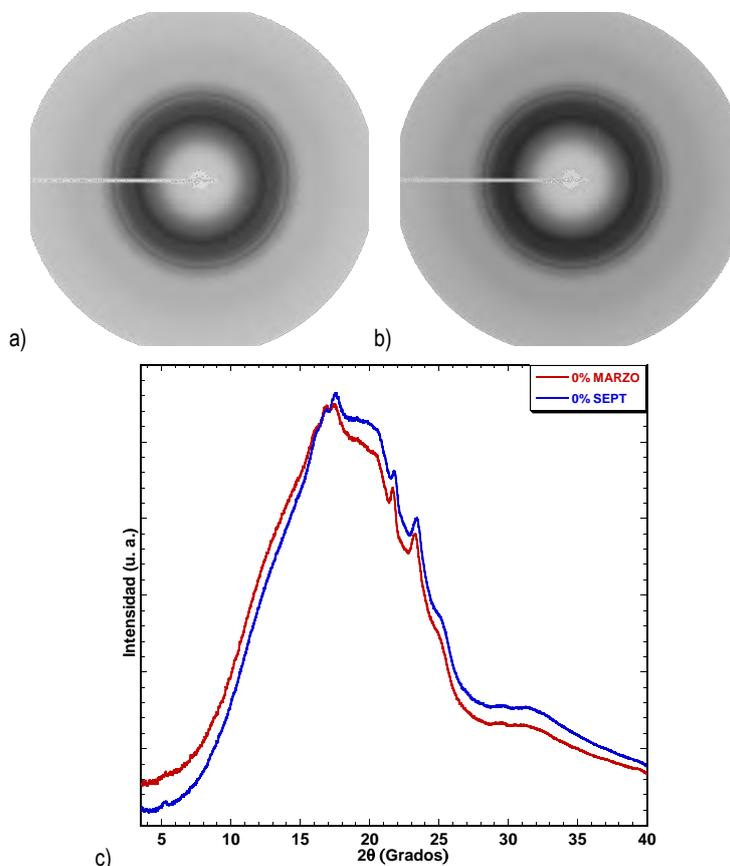


Fig. 5.14. Patrones de difracción de rayos X con detector 2D de PLA normalizados a) Marzo, b) Septiembre y c) Perfiles de difracción 1D.

Cada análisis corrió por 5 min (determinado por prueba previa), de este modo no se satura la intensidad de los patrones de difracción. La distancia de la fuente al detector es de 200 mm con ángulo phi a 247° y distancia del beamstop a 19.950 mm. Este sistema utiliza una fuente de radiación de cobre con una longitud de onda 1.5418 \AA en condiciones de 40kV y 60 mA.

En la figura 5.14 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos, con el detector 2D distinguimos el halo amorfo de las muestras marzo y septiembre, cuya diferencia se evidencia en las reflexiones transportadas a una dimensión. La reflexión a 16.7° y 17.4° están más definidas y evolucionadas en la muestra de marzo y reflejan menor área amorfa, misma que se ha discutido con los resultados de otras pruebas. Con la ecuación (17, Cap. 4.) se calculan las distancias interplanares correspondientes a las reflexiones cristalinas. Al ser PLA un polímero termoplástico, exhibe un halo amorfo muy pronunciado y con regiones cristalinas, que se encuentran desarrolladas a: 16.7° (5.3 \AA), 21.7° (4.1 \AA) y 23.3° (3.8 \AA) que corresponde a una estructura pseudo-ortorrómbica, de acuerdo a lo reportado en la literatura. [122](#), [123](#), [124](#), [125](#), [126](#).

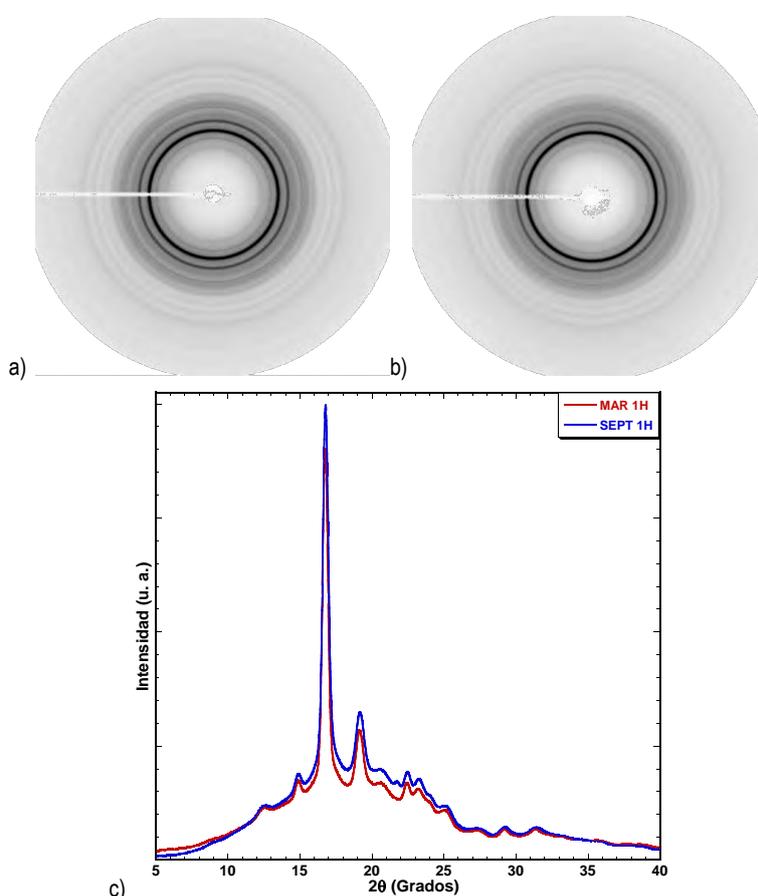


Fig. 5.15. Patrones de difracción de rayos X con detector 2D de PLA tratado a 100°C por 1 hora en las muestras a) Envejecido, b) Reciente y c) Perfiles de difracción 1D.

Después de los tratamientos térmicos realizados, primero a 1 hora en la mufla, encontramos el desarrollo de nuevas reflexiones cristalinas, como se demuestra en la figura 5.15. El tratamiento térmico en las muestras denota reflexiones cristalinas en los ángulos $2\theta = 12.5^\circ, 14.9^\circ, 16.7^\circ, 19.1^\circ, 20.6^\circ, 22.4^\circ, 23.2^\circ, 25.1^\circ, 27.4^\circ, 19.2^\circ$ y 31.3° , que son características de la estructura α -PLA, con celdas ortorrómbicas y pseudo ortorrómbicas. [127](#), [128](#), [129](#), [130](#), [131](#).

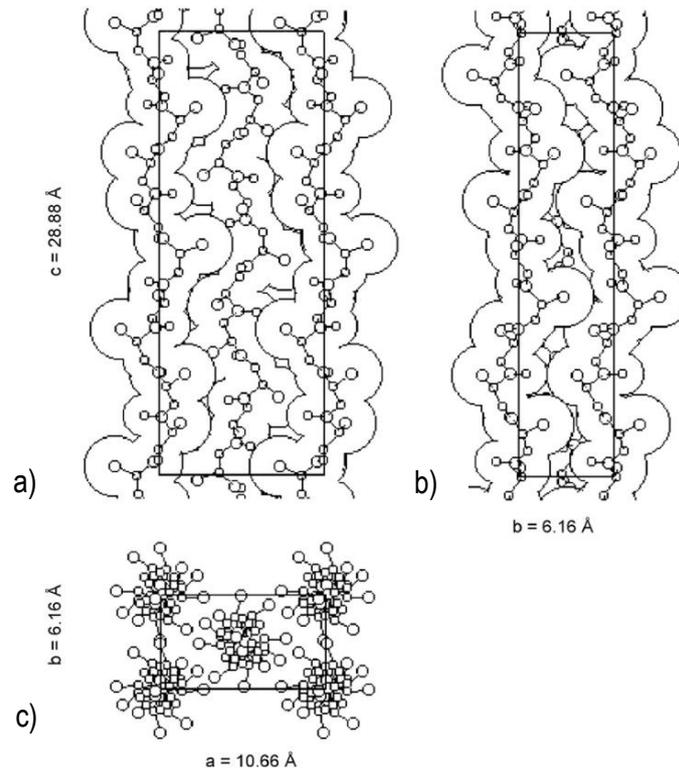


Fig. 5.16. Estructura cristalina α de PLA; a) proyección ac , b) proyección bc , c) proyección ab .¹³⁰

En la figura 5.16 se muestra la estructura cristalina α de PLA reportada.¹³⁰ La reflexión cristalina que cabe resaltar, es aquella a 21.7° que solo aparece en la muestra reciente. Con ayuda de los tratamientos térmicos en la platina de calentamiento, se pudo seguir el desarrollo de estos picos y corroborar este pico a 21.7° , mismos que se discuten en el apartado 5.5.

5.4.2. SAXS

La difracción de rayos X a ángulo pequeño se realizó con un equipo Rigaku S-Max3000 con sistema colimador de 3 pinholes y generador de ánodo rotatorio y blanco de cobre. De la misma manera que el ensayo de tensión, éste análisis sólo se aplicó para materiales de septiembre.

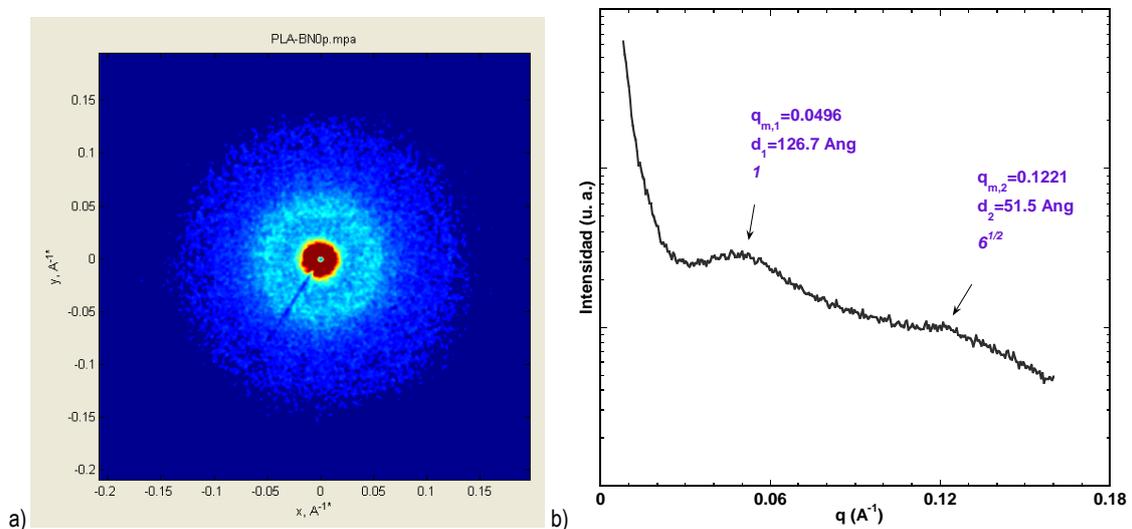


Fig. 5.17. Difracción de rayos X a ángulo bajo de PLA a) Patrón 2D, b) Perfil 1D.

Los patrones de SAXS se grabaron con una distancia muestra-detector de 1.55m y 60 min de exposición. El patrón de SAXS muestra un primer máximo de intensidad a $q= 0.0496 \text{ \AA}^{-1}$ y un segundo máximo a $q= 0.1221 \text{ \AA}^{-1}$. La relación entre estos máximos es $6^{1/2}$ (fig. 5.17 a y b), la cual denota una nanoestructura cilíndrica hexagonal.¹³²

5.5. Tratamientos térmicos y cinética de cristalización

Se realizaron tratamientos tipo isotérmicos variando la temperatura de tratamiento según la muestra (pues presentan diferencias en las transiciones térmicas), calentando a una tasa de 30 °C/min hasta llegar a la temperatura deseada y luego dejando enfriar a temperatura ambiente. Los tratamientos se realizaron en tiempos de 0, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 40 y 60 min isotérmicos en una platina de calentamiento Linkam THMS600 con programador TMS91. Dichos tratamientos se siguieron mediante difracción de rayos X. Mientras que para la evolución estructural se realizó una recristalización de los materiales calentando de 0 a 200 °C (sin tasa de calentamiento controlada) y una vez alcanzada la temperatura, enfriando hasta 30 °C a una tasa de 30 °C/min. Luego de la recristalización, se realiza el tratamiento isotérmico durante 60 min a 100 °C en una mufla, previamente estabilizada.

5.5.1. Evolución estructural vía POM y SALS

El efecto de la temperatura sobre la cristalización de los polímeros es conflictivo. Por una parte, se requieren temperaturas altas para impartir a las moléculas poliméricas suficiente energía cinética (movilidad) y que puedan acomodarse en la red cristalina. Pero sólo a bajas temperaturas van a permanecer en forma estable en los cristales. El balance entre esas dos condiciones produce una velocidad máxima de cristalización a una temperatura intermedia. En el caso de los polímeros, las cadenas son muy largas y fácilmente se enmarañan y además, en el estado fundido se mueven en un medio muy viscoso, así que no puede esperarse en ellos un orden tan perfecto, pero de todas maneras, algunos polímeros exhiben ordenamiento parcial en estas regiones llamadas cristalitas. Una sola macromolécula no cabrá en una de esas cristalitas, así que se dobla sobre ella misma y a demás puede extenderse a lo largo de varios cristalitas. El proceso de recristalización se realizó en una película delgada de PLA sobre un portaobjetos colocando la solución y dejando evaporar en este el disolvente. En la figura 5.18 se describe el protocolo seguido en este proceso, que se realiza para eliminar el historial termomecánico de las muestras. Posteriormente se realizó el horneado de las películas delgadas a 100 °C por una hora en una platina de calentamiento acoplada al microscopio óptico.

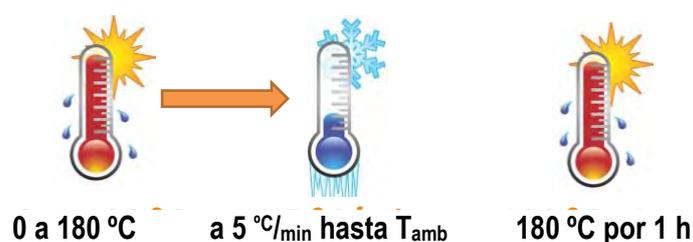


Fig. 5.18. Protocolo de recristalización y horneado de PLA sobre portaobjetos.

Tabla 17. Micrografías de PLA normal, recristalizado y horneado.

0% BENT	4X	10X	25X
Normal			
Recristalizado			
Horneado			

Se utilizó microscopía óptica para observar la microestructura de las películas de PLA y su evolución durante los procesos de recristalización y horneado, previamente descritos.

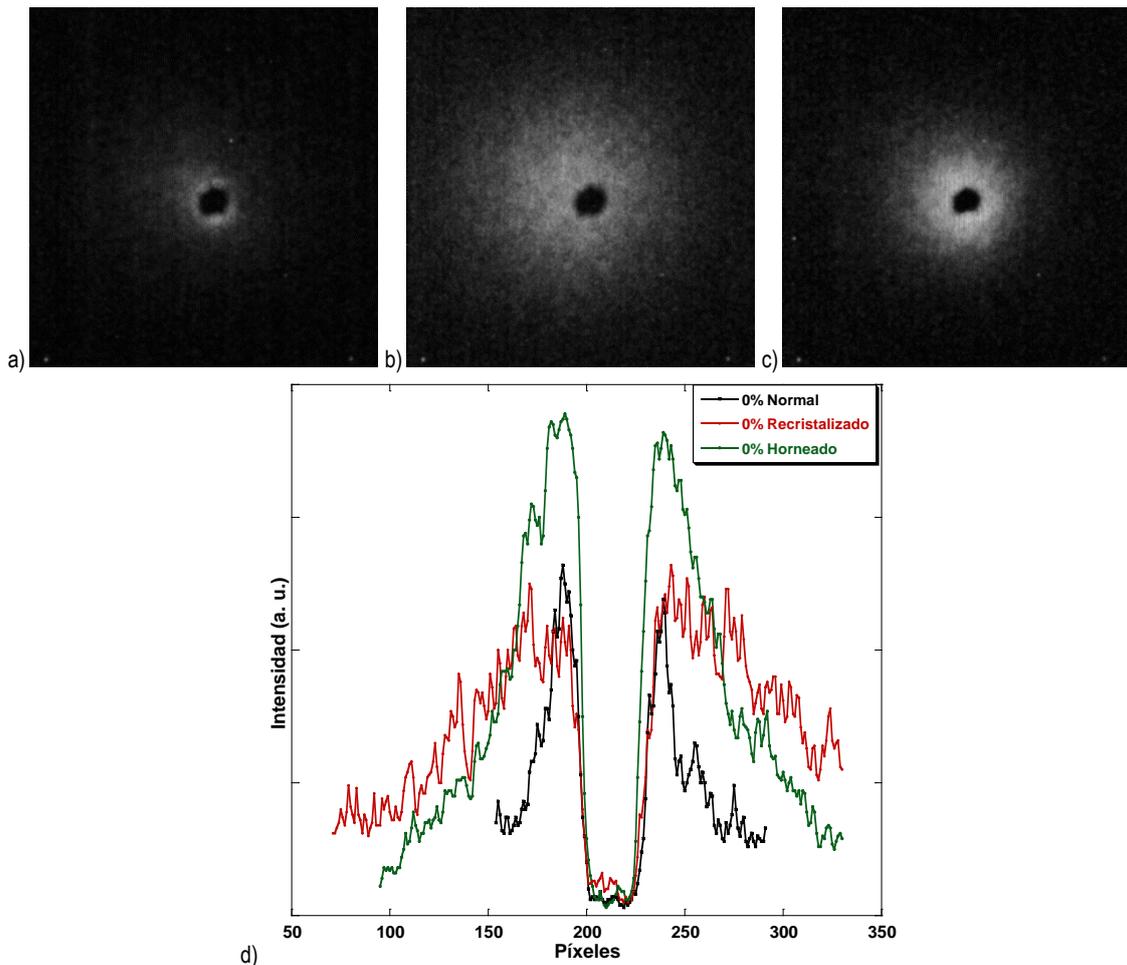


Fig. 5.19. Patrones de dispersión de luz a ángulo pequeño de a) PLA, b) PLA recristalizado, c) PLA horneado y d) perfiles verticales de los mencionados.

Las micrografías resumidas en la tabla 17, indican un crecimiento de cristalitas significativo hasta el proceso de horneado. Las cristalitas que se distinguen como aglomerados puntuales exhiben incluso mayor birrefringencia después del tratamiento térmico.¹³³ De igual manera, muestran que la preparación del material requiere de mayor precisión, es decir, requiere de una capa muy delgada sobre el portaobjetos para que la resolución de las cristalitas sea buena.

Se recurre también, al uso de difracción de luz láser a ángulo pequeño para obtener mayor información acerca de la microestructura. En la figura 5.19 a, b y c se muestran los patrones de difracción según los tratamientos realizados, notando que la intensidad se incrementa con el proceso de recristalización pero la distribución de intensidad no es homogénea (anisotrópica), misma que mejora con el templado al presentar mayor intensidad y mucho más homogénea. El perfil de intensidad (evaluado sobre el eje x) que se muestra en la figura 5.18d calculado en los tres procesos térmicos, muestra un claro crecimiento de intensidad y ancho de difracción que se entiende como un incremento en el tamaño de cristalitas, mismo que se perfecciona durante el proceso de horneado.

5.5.2. Evolución cristalina por WAXS-2D

Con los tratamientos térmicos realizados en la platina Linkam y el uso del equipo MAR345 DTB, se pudo seguir la cinética de cristalización de las películas de PLA. En primera instancia, se hace el comparativo con una muestra con tratamiento térmico en la mufla, plasmado en la figura 5.20 donde se desprenden las reflexiones cristalinas logradas en PLA, así como los planos correspondientes a cada pico.

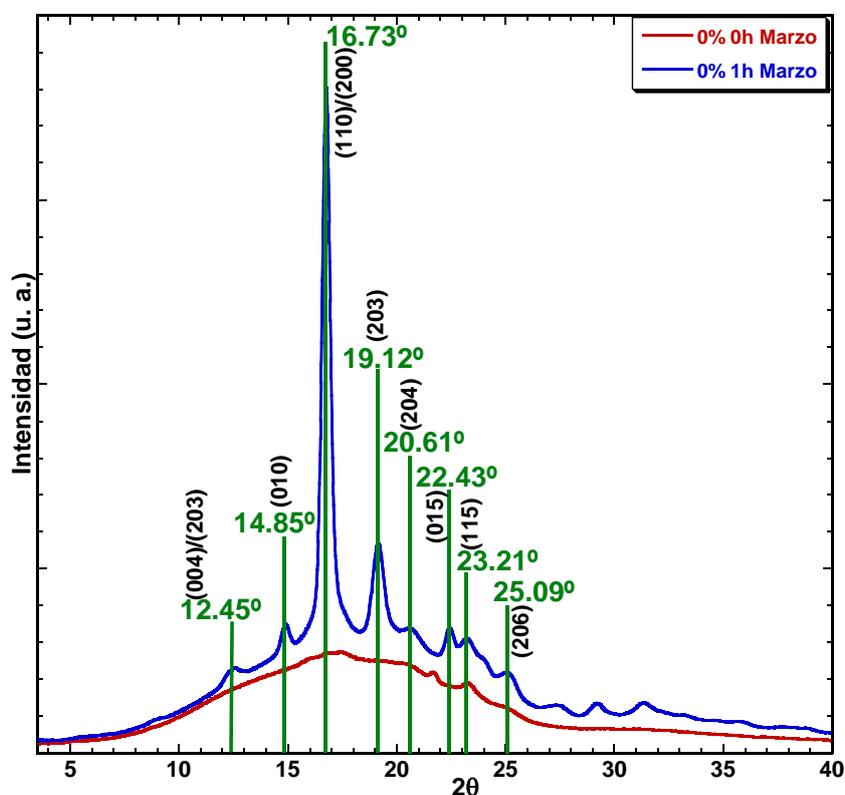


Fig. 5.20. Reflexiones cristalinas de PLA en la muestra envejecida (Marzo), producto del tratamiento isotérmico a 100 °C por 1 hora.

Estas reflexiones se encuentran reportadas para la estructura α -PLA. El parámetro a determinar con los tratamientos térmicos en platina de calentamiento, es la temperatura. Los estudios previos con los tratamientos en mufla demuestran que a 100 °C y 1 hora de tratamiento, el sistema cristalino ya se encuentra desarrollado en ambas muestras, marzo y septiembre. De acuerdo a los perfiles térmicos obtenidos por calorimetría diferencial, se detectan dos temperaturas para realizar estos, que es a 70 y 85 °C.

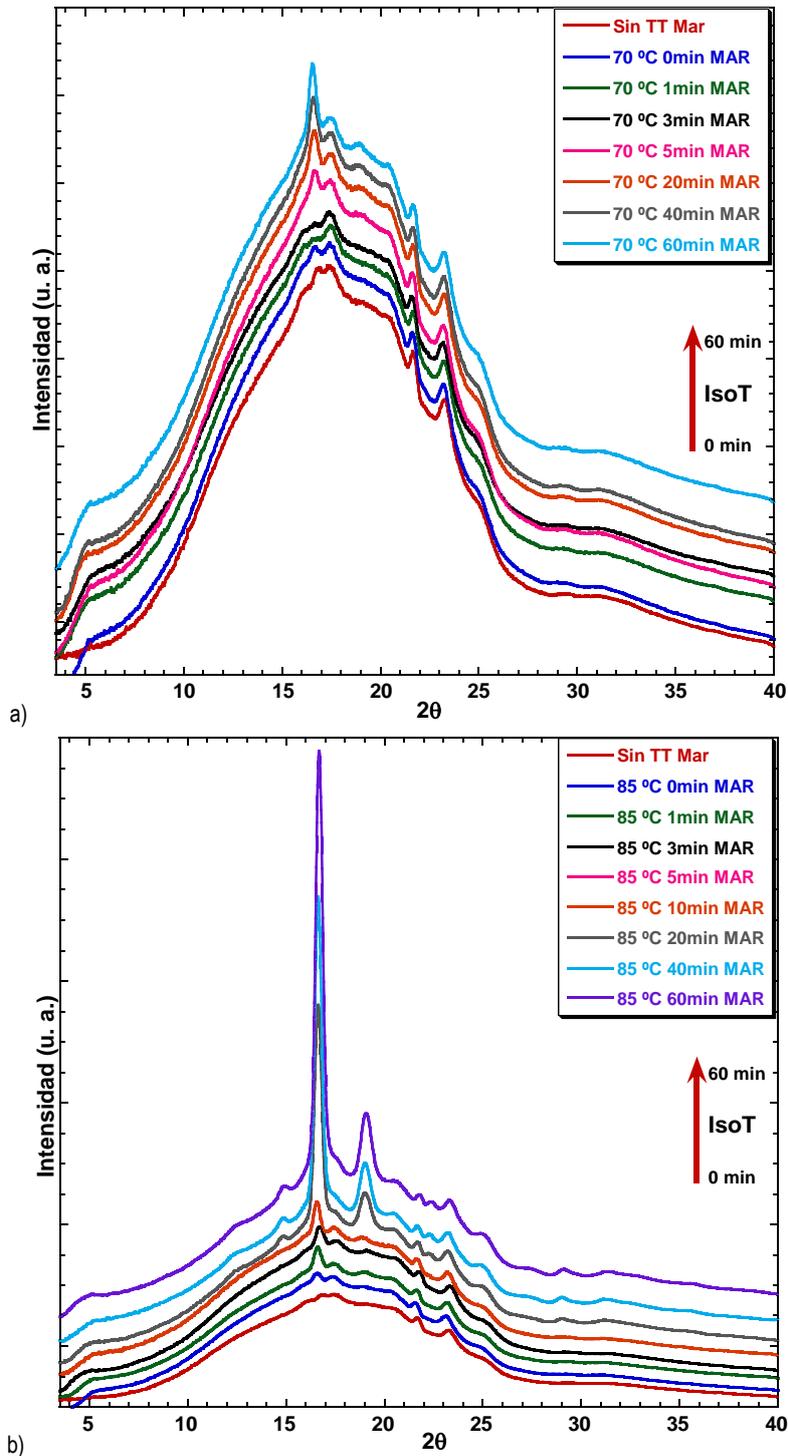


Fig. 5.21. Patrones de difracción de los tratamientos térmicos de las muestras de marzo a a) 70°C, b) 85°C

Con este antecedente, se obtuvieron los patrones de difracción para las muestras con tratamientos desde el recristalizado ($t=0$ min) hasta 60 min, que para cada muestra se presenta en la figura 5.21 y 5.22. Se comprueba para las muestras de marzo que a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ el sistema cristalino se desarrolla lentamente mientras que a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ la evolución en 60 minutos es muy clara. No así para las muestras de septiembre, donde a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el tratamiento al cabo del primer minuto se induce rápidamente la cristalización por la reflexión de al menos 6 picos cristalinos, y en este caso la mejor temperatura para seguir la cinética de cristalización es a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

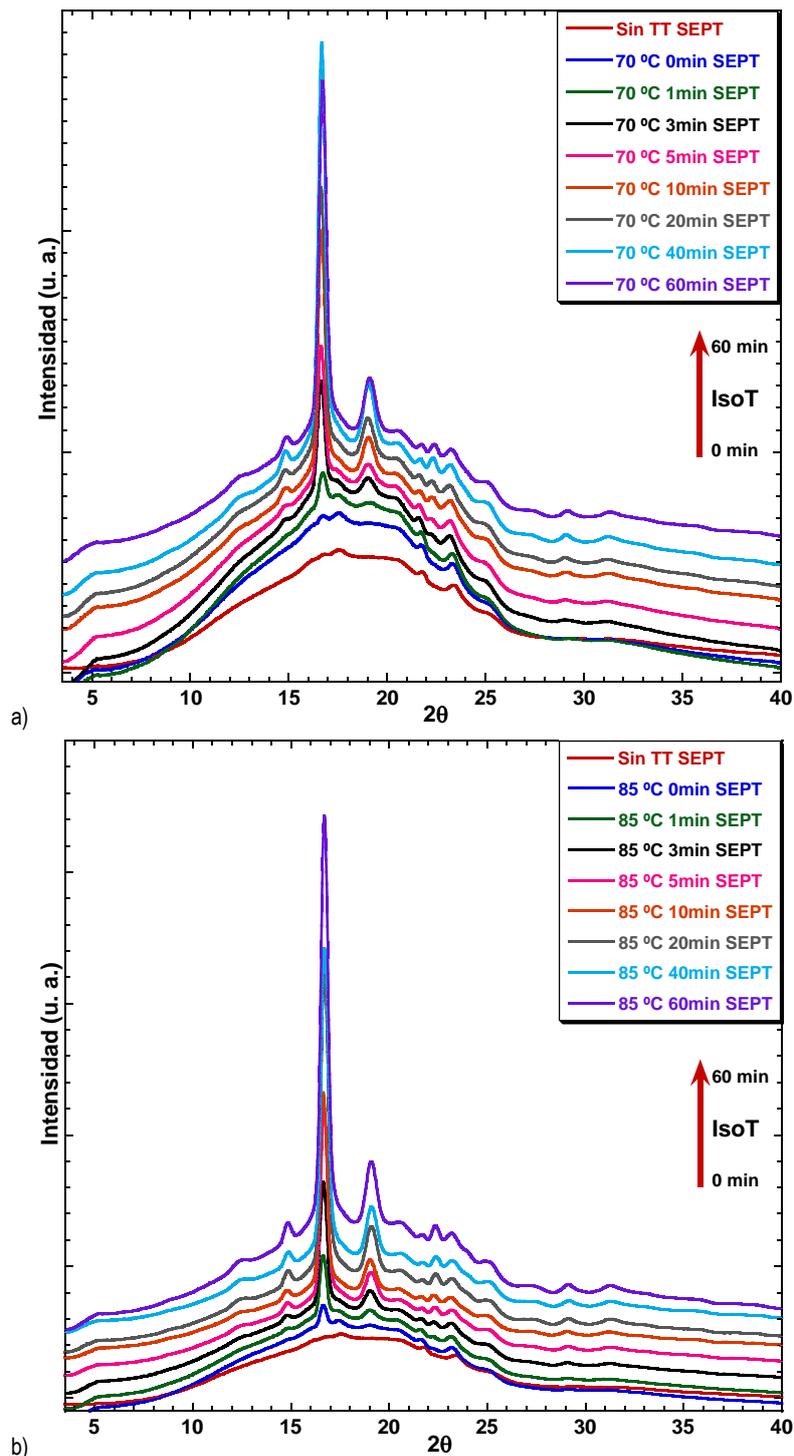


Fig.5.22. Patrones de difracción de los tratamientos térmicos de las muestras de septiembre a a) $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $85\text{ }^{\circ}\text{C}$

Se muestran también la evolución en patrones 2D en la figura 5.23, con el desarrollo de anillos según el tiempo de tratamiento térmico en la platina. Las reflexiones cristalinas que se observan son las mismas que encontramos en la matriz de PLA con los tratamientos en mufla y que corresponden a la estructura α -PLA en una celda ortorrómbica y pseudo-ortorrómbicas. Se encontró además que la reflexión a 21.7° no solo se encuentra en la muestra de septiembre, sino también en la otra como lo demuestra la figura 5.21, pero que a una temperatura de tratamiento mayor esta desaparece; en este caso, con tratamiento en la platina a 120°C se observó que el pico a 21.7° desaparece como se observa en la figura 5.24.

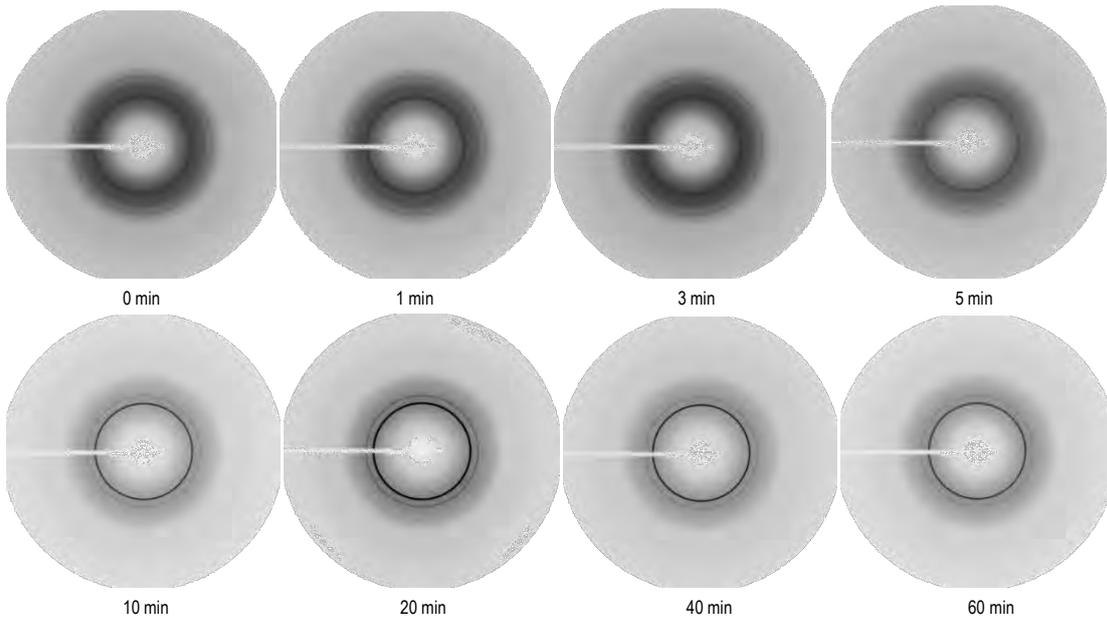


Fig.5.23. Patrones de difracción 2D de las muestras de marzo tratadas a 85°C .

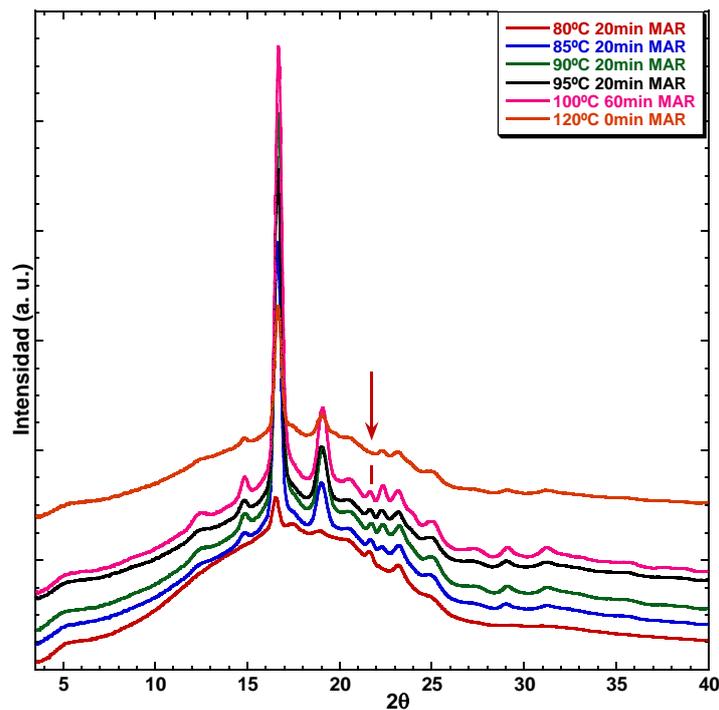


Fig. 5.24. Patrones de difracción de los tratamientos térmicos de las muestras de marzo a 120°C en la platina de calentamiento.

Esto quiere decir, que para cualquier tratamiento térmico se debe considerar la estabilidad térmica del equipo en que se hagan, y que en este caso con la mufla se pudieron haber excedido los 100 °C establecidos, y con la platina se tiene mayor control de temperatura para los tratamientos. Con el perfil cristalino se pudo seguir la cinética de cristalización mediante la determinación de dureza por microindentación,¹³⁴ éstas determinadas a 50 g de carga y 6 segundos de aplicación. Las tablas 18 y 19 resumen las medidas promedio de la diagonal en las pruebas de indentación y su respectivo cálculo de dureza.

PLA es un termoplástico difícil de cristalizar, y con tratamiento térmico se alcanza el desarrollo de estructuras cristalinas tipo α , Con los termogramas se encontró la mejor temperatura para el tratamiento térmico de acuerdo al tipo de muestra.

Tabla 18. Medidas de microindentación de las muestras tratadas térmicamente a 85 °C.

MUESTRA a 85 °C	TRATAMIENTO TÉRMICO (min)	CARGA (g)	DIAGONAL PROM. (μm)	DESV. STD. (μm)	DUREZA (MPa)
MARZO	- 0 -	50	108.23	3.56	77.62
	0.2	50	107.08	0.57	79.30
	1	50	103.67	0.61	84.60
	3	50	101.30	0.59	88.61
	5	50	99.34	0.42	92.14
	10	50	96.73	0.47	97.18
	15	50	91.2	0.41	109.32
	20	50	91.18	0.80	109.37
	40	50	90.56	0.59	110.87
	60	50	90.86	0.21	110.14
SEPTIEMBRE	- 0 -	50	125.19	1.2	58.02
	0.2	50	103.69	0.43	84.57
	1	50	100.96	0.51	89.21
	3	50	97.17	0.52	96.30
	5	50	93.27	0.67	104.52
	10	50	90.86	0.47	110.14
	20	50	86.40	0.65	121.80
	40	50	86.35	0.55	121.94
	60	50	86.15	0.81	122.51

Tabla 19. Medidas de microindentación de las muestras de septiembre tratadas térmicamente a 70 °C.

MUESTRA a 70 °C	TRATAMIENTO TÉRMICO (min)	CARGA (g)	DIAGONAL PROM. (μm)	DESV. STD. (μm)	DUREZA (MPa)
SEPTIEMBRE	- 0 -	50	125.19	1.2	58.02
	0.2	50	98.13	1.18	94.43
	1	50	94.74	1.15	101.31
	3	50	92.26	0.74	106.90
	5	50	89.59	0.80	113.29
	10	50	88.31	0.59	116.58
	20	50	88.04	0.79	117.31
	40	50	87.49	0.41	118.79
	60	50	87.56	0.59	118.59

Con las medidas de dureza de cada uno de los tratamientos térmicos, se elabora el perfil cinético de PLA, que se muestra en la figura 5.25; donde tenemos que a los 20 minutos de tratamiento térmico se alcanza el comienzo asintótico de la dureza física del material, encontrando el valor máximo en las muestras de septiembre a 85 °C. Para fundamentar la cinética de cristalización es necesario evaluar el efecto de tratamiento térmico directamente con el porcentaje de cristalinidad (α) desarrollado (fig. 5.26).

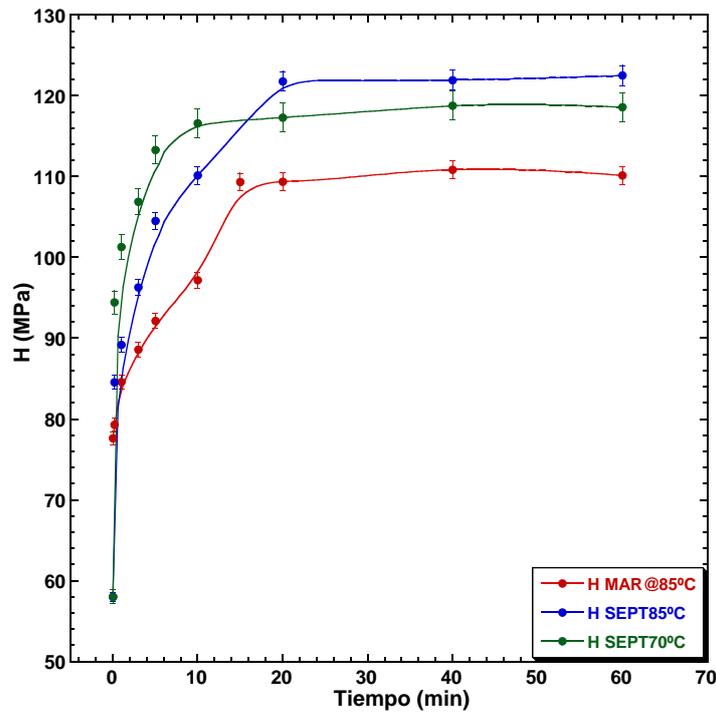


Fig. 5.25. Perfil cinético de PLA mediante micro-indentación.

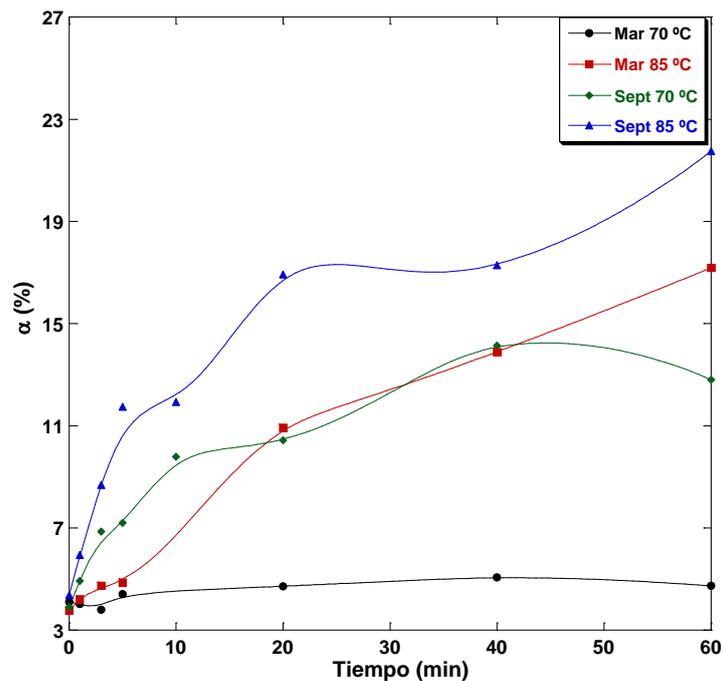


Fig. 5.26. Perfil cinético de PLA mediante WAXS2D por cristalinidad.

El porcentaje de cristalinidad se calcula con la fórmula 24 a partir de los patrones de difracción, extrayendo la parte amorfa (es decir, limitando el área bajo la curva solo a las reflexiones cristalinas) y obteniendo entonces el área bajo la curva cristalina (solo reflexiones cristalinas) y amorfa (área extraída), cuyos datos se reportan en la tabla 20.

$$\alpha (\%) = \frac{\text{Área bajo la curva Cristalina}}{\text{Área bajo la curva (Cristalina+Amorfo)}} \cdot 100\% \quad (24)$$

Tabla 20. Cálculos de cristalinidad de los tratamientos térmicos de PLA.

MARZO							
70 °C				85 °C			
Tiempo (min)	Área Cristalina	Área Cristalina + Amorfa	α (%)	Tiempo (min)	Área Cristalina	Área Cristalina + Amorfa	α (%)
0	105.25	2567.12	4.10	0	96.171	2558.04	3.76
1	103.19	2565.06	4.02	1	108.28	2570.15	4.21
3	97.258	2559.13	3.80	3	122.17	2584.04	4.73
5	113.71	2575.58	4.41	5	126.15	2588.02	4.87
10	-	-	-	10	-	-	-
20	121.91	2583.78	4.72	20	302.11	2763.98	10.93
40	131.26	2593.13	5.06	40	397.09	2858.96	13.89
60	122.36	2584.23	4.73	60	510.57	2972.44	17.18
SEPTIEMBRE							
70 °C				85 °C			
Tiempo (min)	Área Cristalina	Área Cristalina + Amorfa	α (%)	Tiempo (min)	Área Cristalina	Área Cristalina + Amorfa	α (%)
0	172.27	4413.87	3.90	0	194.04	4435.64	4.37
1	219.81	4461.41	4.93	1	268.02	4509.61	5.94
3	312.34	4553.94	6.86	3	403.79	4645.38	8.69
5	329.09	4570.69	7.20	5	564.76	4806.36	11.75
10	460.55	4702.15	9.79	10	574.63	4816.23	11.93
20	494.02	4735.61	10.43	20	863.81	5105.41	16.92
40	698.42	4940.02	14.14	40	886.89	5128.49	17.29
60	622.63	4864.23	12.80	60	1178.9	5420.52	21.75

Encontramos que las muestras de marzo a 70 °C no inducen cristalinidad, y que su evolución cristalina se puede seguir eficientemente a 85 °C. De manera similar, las muestras de septiembre a 85 °C desarrollan estructuras cristalinas rápidamente a menos de 10 minutos de tratamiento térmico. El mayor porcentaje de cristalinidad se alcanza en la muestra reciente a 85 °C. Asumiendo que el grado de cristalinidad (α) relativo incrementa con el incremento del tiempo de cristalización (t), se utilizan las ecuaciones de Avrami (25 y 26) para analizar la cristalización isotérmica. ¹³⁵

$$\alpha_{(t)} = 1 - e^{-Kt^n} \quad (25)$$

$$\ln\{-\ln[1 - \alpha_{(t)}]\} = n \ln t + \ln K \quad (26)$$

Donde K es la constante de tasa de crecimiento y n el exponente que representa el mecanismo de nucleación y dimensión de crecimiento. El tiempo medio de cristalización $t_{1/2}$ se define como el tiempo donde se alcanza el 50% de la cristalización. Se puede determinar de los parámetros cinéticos determinados con la ecuación 27.

$$t_{1/2} = \left(\ln \frac{2}{K}\right)^{1/n} \quad (27)$$

Para el sistema de PLA encontramos los siguientes parámetros cinéticos reportados en la tabla 21, de acuerdo a los gráficos de Avrami (fig. 5.27).

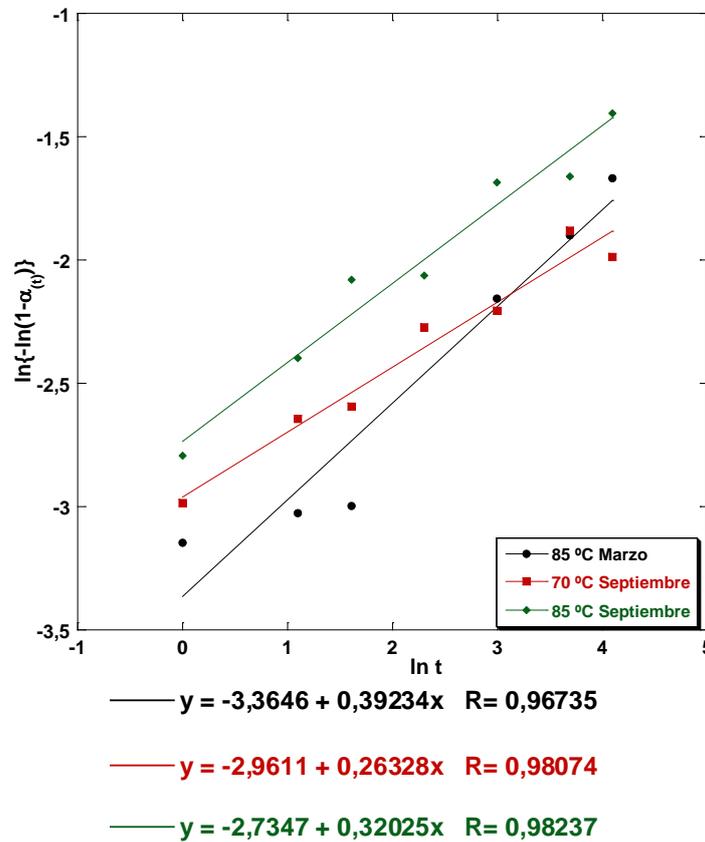


Fig. 5.27. Gráficos de $\ln\{-\ln[1 - \alpha_{(t)}]\}$ vs $\ln t$ para la cristalización isotérmica de PLA.

Tabla 21. Parámetros cinéticos de PLA.

Muestra	n	K	$t_{1/2}$ (min)
85 °C Marzo	0.39234	0.03458	35.51
70 °C Septiembre	0.26328	0.05176	137.29
85 °C Septiembre	0.32025	0.06491	46.84

El exponente n menor a 1 no está considerado para un crecimiento con cambio de fase (como son los uni-, bi-, tri-dimensionales), en este caso sugiere solo un crecimiento homogéneo de cristales. A la misma temperatura de tratamiento, la muestra de marzo tiene menor tiempo medio de cristalización puesto que tiene menos regiones amorfas que cristalicen; mientras que la muestra de septiembre a 70 °C requiere mayor tiempo para cristalizar, pues como lo demuestra el termograma, a esta temperatura la transición de cristalización apenas comienza y requiere de mayor energía para cristalizar en menos tiempo.

SECCIÓN 5B

CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS PLA-BENTONITA

6.1. Propiedades térmicas

6.1.1. TGA

El análisis termogravimétrico se realizó en una termobalanza TA-Q500 a una tasa de 10 °C/min hasta 700 °C en atmósfera de nitrógeno y 600 °C en atmósfera de oxígeno, que se aplicaron a las películas preparadas en película de los nanocompuestos PLA-Bentonita.

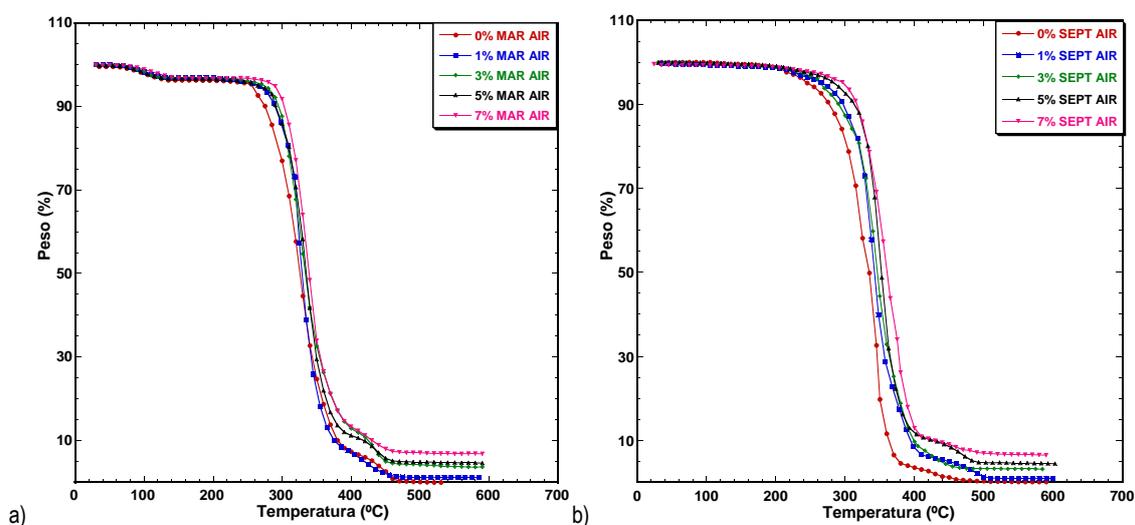


Fig. 6.1. Termogramas de pérdida de peso de los nanocompuestos PLA-Bentonita, realizados en aire a) Muestra marzo, b) Muestra septiembre.

Tabla 22. Temperaturas de degradación de los nanocompuestos en atmósfera de oxígeno.

Contenido de bentonita	T ₁ O ₂ (°C) MARZO	T _{deg} O ₂ (°C) MARZO	T ₁ O ₂ (°C) SEPT	T _{deg} O ₂ (°C) SEPT
0	96	319	-	339
1	102	325	-	341
3	103	329	-	344
5	104	334	-	351
7	113	336	-	357

La figura 6.1 muestra el análisis termogravimétrico en aire, comparando las muestras de marzo y septiembre con porcentajes de bentonita del 1 al 7 % en peso y en la tabla 22 se reportan las temperaturas características donde T_1 muestra la temperatura en que ocurre la primera pérdida de peso importante, y T_{deg} es la temperatura de degradación del material, determinada mediante el máximo en la derivada de la pérdida de peso respecto de la temperatura. Se observa que en las muestras de marzo en atmósfera oxidativa, el agua eliminada es inferior al 3.5% en peso, sin alguna tendencia acorde al contenido de bentonita.

En las muestras de marzo, encontramos de igual manera un primer escalón correspondiente a la pérdida de agua, proceso que se realiza alrededor de los 100 °C; además que conforme aumenta el porcentaje de bentonita, igual lo hace la temperatura en que se pierde agua, lo cual indica que la bentonita está reteniendo el agua. Este mismo efecto se refleja en la temperatura de degradación, la cual se retarda conforme aumenta el contenido de arcilla, proveyendo de estabilidad térmica al sistema de PLA. Mientras que en las muestras de septiembre, la estabilidad térmica se incrementa $17.8\text{ °C} \pm 2.5$ en sus respectivos porcentajes en comparación a las muestras de marzo.

Por otro lado, encontramos que en atmósfera inerte (fig. 6.2), el comportamiento es similar. La temperatura de degradación en esta atmosfera se incrementa en 6.8% para las muestras de marzo y de 3.8 % para las de septiembre. Lo que indica, que las muestras de marzo son más susceptibles al incremento de temperatura en una atmósfera oxidativa, dada la naturaleza orgánica del material. En ambos casos, los remanentes inorgánicos son consistentes con los porcentajes de arcilla añadidos a PLA en la preparación de los nanocompuestos. Las temperaturas de pérdida de agua y degradación se resumen en las tablas 22 y 23. Las diferencias son significativas, y en algunos casos las mediciones caen en el error experimental.

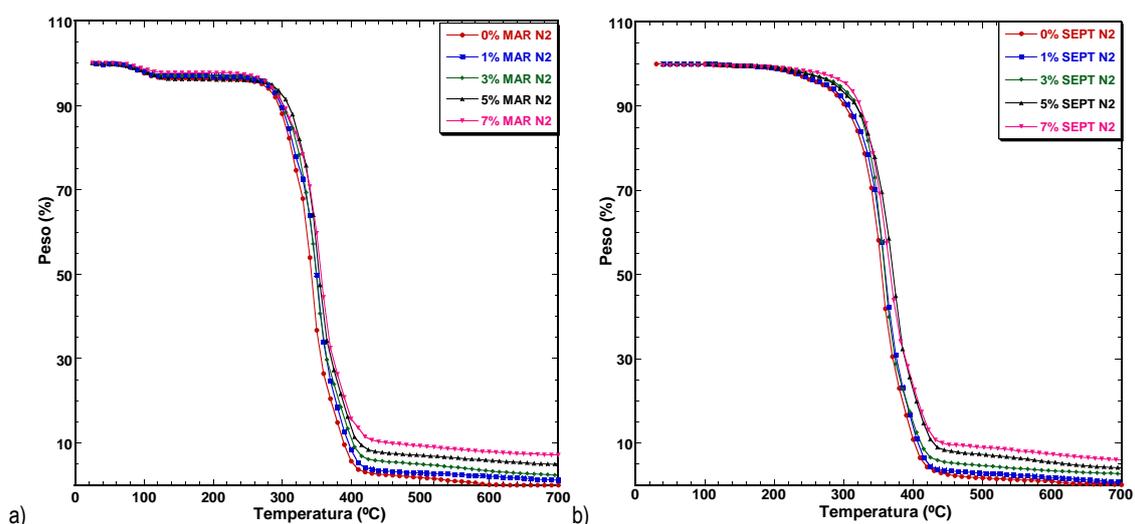


Fig. 6.2. Termogramas de pérdida de peso de los nanocompuestos PLA-Bentonita, realizados en nitrógeno a) Muestra marzo, b) Muestra septiembre.

En la figura 6.3 se resume el efecto que presenta bentonita sobre la temperatura de degradación de PLA tanto en atmósfera oxidativa como en nitrógeno.

Tabla 23. Temperaturas de degradación de los nanocompuestos en atmósfera de nitrógeno.

Contenido de bentonita	T ₁ N ₂ (°C) MARZO	T _{deg} N ₂ (°C) MARZO	T ₁ N ₂ (°C) SEPT	T _{deg} N ₂ (°C) SEPT
0	95	341	-	352
1	100	354	-	356
3	103	354	-	358
5	105	357	-	361
7	114	359	-	366

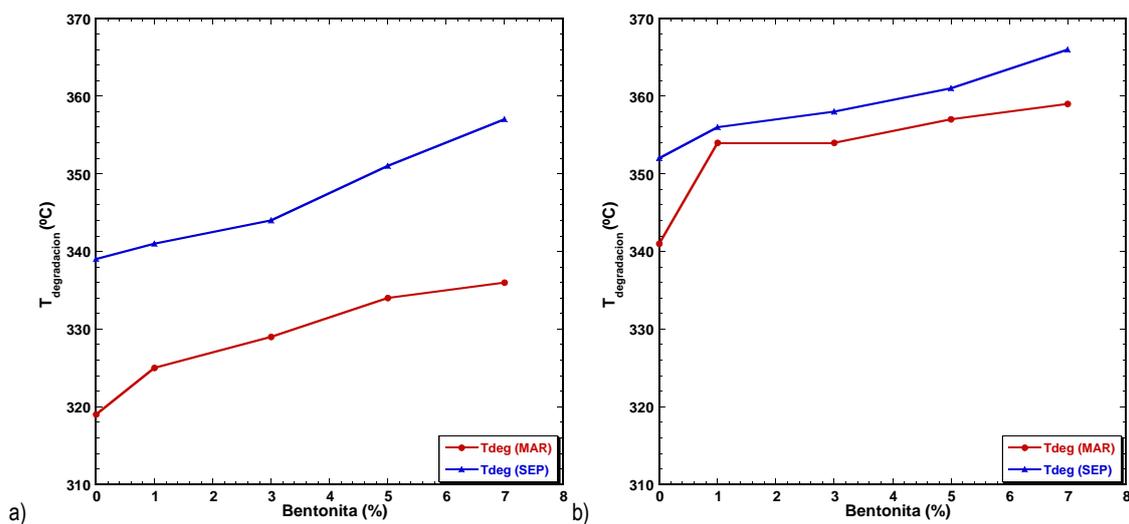


Fig. 6.3. Dependencia de la temperatura de degradación respecto al contenido de bentonita en a) Aire, b) Nitrógeno.

En ambos casos, bentonita incrementa la estabilidad térmica del sistema, por efecto de su interacción con la matriz polimérica y que además, este efecto es mayor efecto en atmósfera inerte.

6.1.2. DSC

Las transiciones térmicas se determinaron en un equipo Perkin Elmer DSC 6000 bajo atmósfera de nitrógeno. Se realizó el proceso de cristalización no isotérmica con ciclos constantes de 0 a 180 °C variando en cada uno la tasa de enfriamiento, desde 10, 5, 3, y 2 °C/min, manteniendo la tasa de calentamiento constante a 20 °C/min.

La cristalización, como cualquier transformación de fase, obedece las leyes de la termodinámica que determinan si los cristales pueden existir bajo circunstancias específicas. Generalmente, los estudios de cristalización están idealizados, donde las condiciones externas son constantes. En la práctica sin embargo, en situaciones reales las condiciones externas cambian continuamente, lo que hace al tratamiento no isotérmico más complejo. Sin embargo, el estudio de la cristalización en un ambiente que cambia continuamente es de mayor importancia debido a que los procesos industriales ocurren generalmente en condiciones no isotérmicas.

La cristalización dinámica de los polímeros puede tener lugar después de templar los materiales por debajo de la temperatura de transición vítrea seguido por calentamiento. Este proceso es conocido como cristalización en frío.

Aunque este es un hecho de gran importancia a nivel científico, resulta de menor importancia a nivel tecnológico, porque el procesamiento de los polímeros ocurre en el estado fundido. Aún así, el tamaño, dimensión y distribución de las cristalitas se desarrolla sobre el enfriamiento a partir del fundido y esto es lo que determina las propiedades finales de un material.

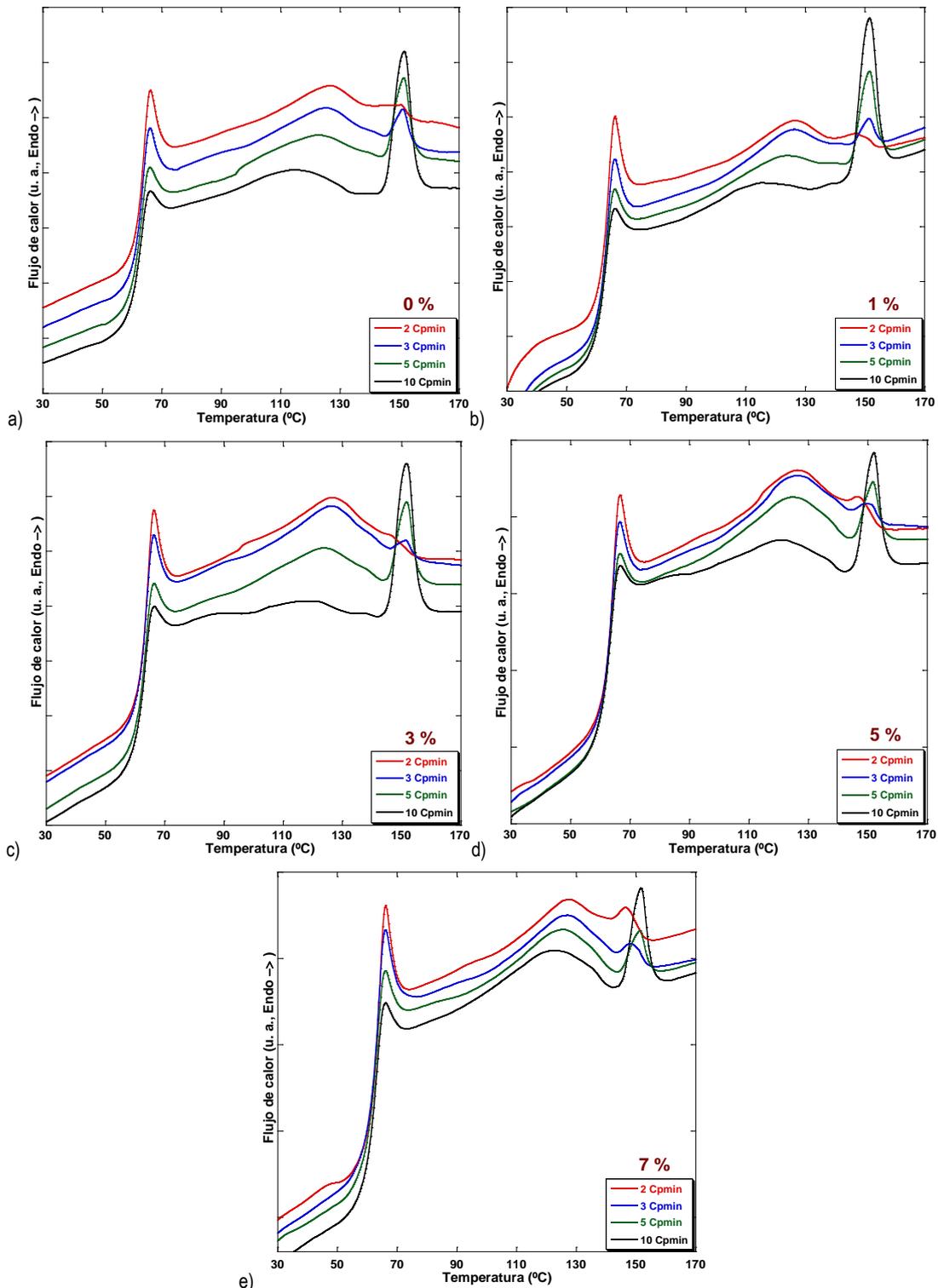


Fig. 6.4. Termogramas de la cristalización no isotérmica en ciclo continuo de los nanocompuestos de PLA. Etapa de calentamiento, con porcentajes de bentonita a) 0, b) 1, c) 3, d) 5 y e) 7% en peso.

En este apartado, se estudió el proceso de cristalización no isotérmica para conocer el efecto de la concentración de bentonita incorporada en el sistema polimérico. La figura 6.4 muestra los ciclos de calentamiento resultado del enfriamiento a diferentes tasas, en los distintos porcentajes de bentonita añadida. De los termogramas, encontramos la evolución por cristalización no isotérmica en los diferentes ciclos térmicos, al desarrollarse el pico endotérmico a 120 °C aproximadamente, resultado de la fusión de los cristales formados/acumulados durante el enfriamiento. Se observa que conforme se disminuye la tasa de enfriamiento, en todos los casos la temperatura y entalpía de fusión de estos picos en los respectivos calentamientos incrementa. También vemos que a mayor contenido de bentonita, se favorece la formación del pico endotérmico (E1) a 120 °C (fig. 6.5). Simultáneamente, la entalpía de fusión a 152 °C (E2) se reduce; esto indica que más que un proceso de cristalización en frío, se trata de una recristalización. Otro evento importante a considerar, es que en todos los calentamientos, la temperatura de transición vítrea no se alteró (fig. 6.6).

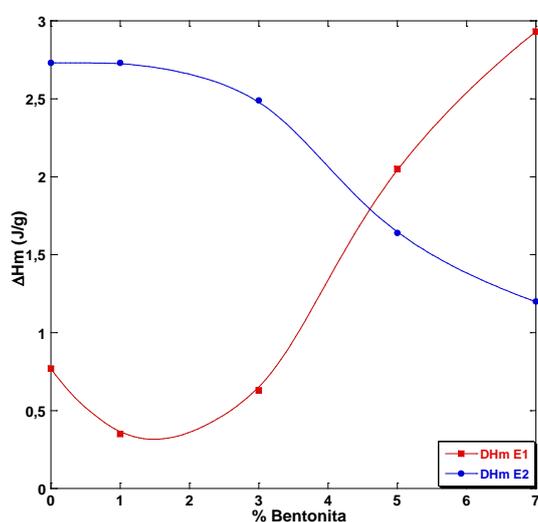


Fig. 6.5. Entalpía de fusión para los picos endotérmicos en función del porcentaje de bentonita. E1 es el pico endotérmico a 120 °C y E2 el pico a 152 °C con tasa de enfriamiento a 10 °C/min.

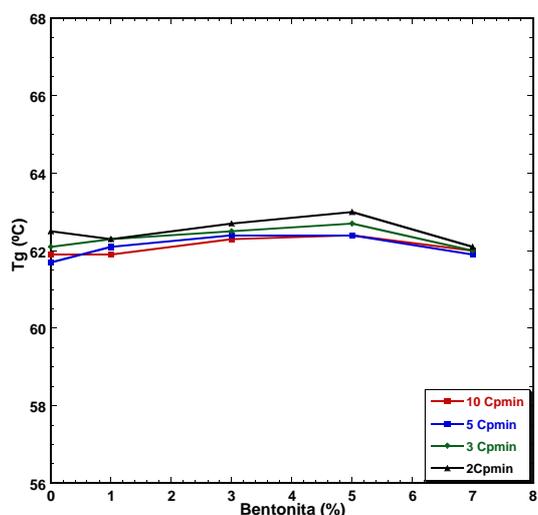


Fig. 6.6. Dependencia de la temperatura de transición vítrea con el contenido de bentonita, durante los ciclos de calentamiento.

Se encuentra reportado que el tratamiento de cristalización no isotérmica induce exotermas por generación de nuevas estructuras cristalinas. El hecho de que bentonita no modifique la temperatura de transición vítrea, sugiere que la nanoarcilla se encuentra estrechamente relacionado al proceso de cristalización en el tratamiento no isotérmico.^{136, 137}. Al no aparecer picos exotérmicos y que la endoterma a 120 °C crezca y se recorra a temperaturas más altas mientras que la endoterma a 152 °C desaparece, confirma el hecho de que en este caso, el sistema responde al tratamiento mediante un proceso de recristalización por presencia de la arcilla. Este resultado, se corrobora con difracción de rayos X, mismos que se discuten en este capítulo.

6.2. Propiedades viscoelásticas

Las propiedades reológicas se determinaron con un equipo en modo rotación CVO Bohlin de Malvern Instruments. Se aplicaron 100 Pa de esfuerzo determinados en el Régimen Viscoelástico Lineal (LVR). Del barrido de frecuencias, obtenemos los módulos elástico y viscoso, así como la viscosidad compleja y el módulo de amortiguamiento $Tan\delta$, graficados en la figura 6.7. Los estudios se realizaron en el estado fundido del material, a 165 °C.

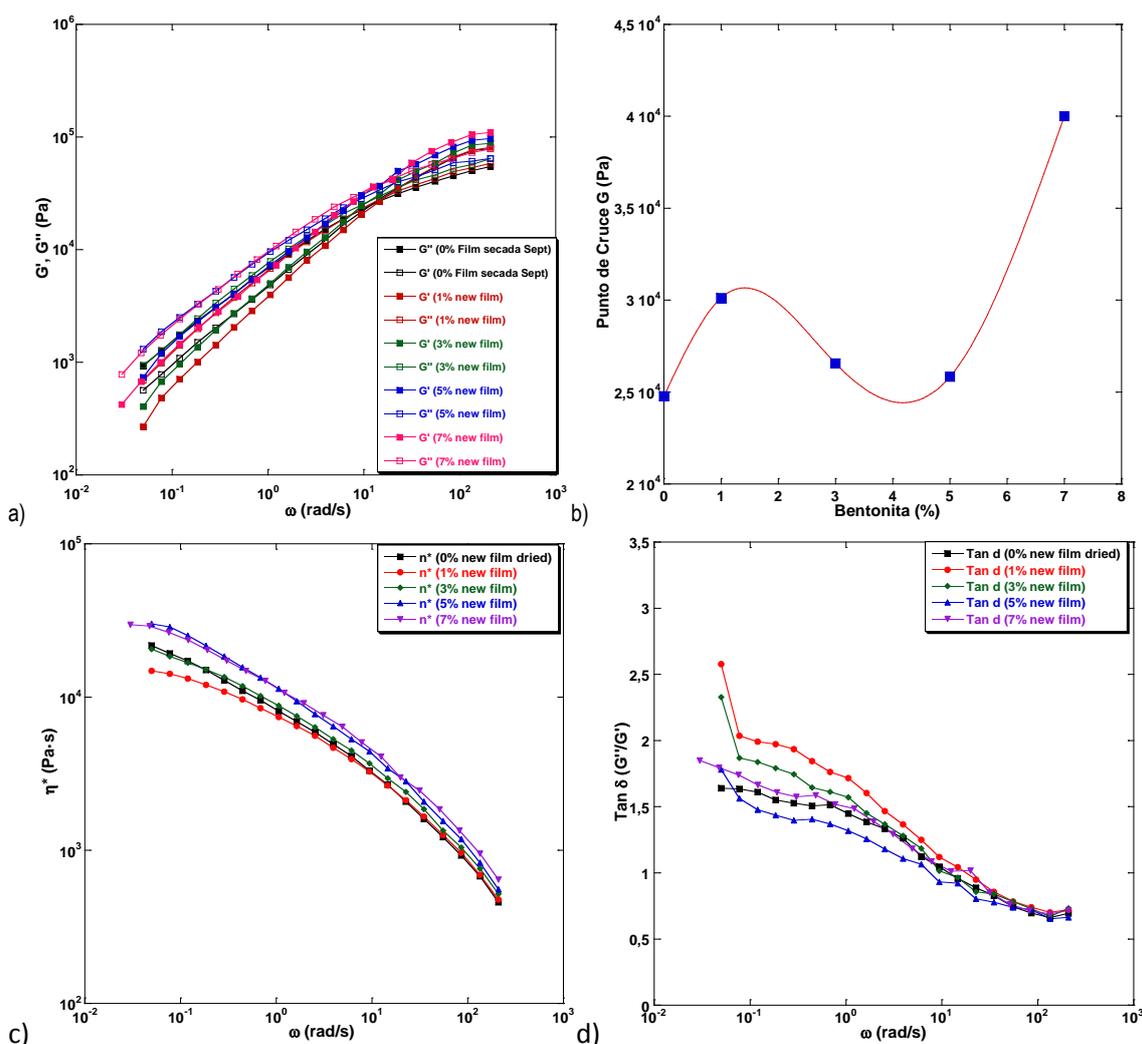
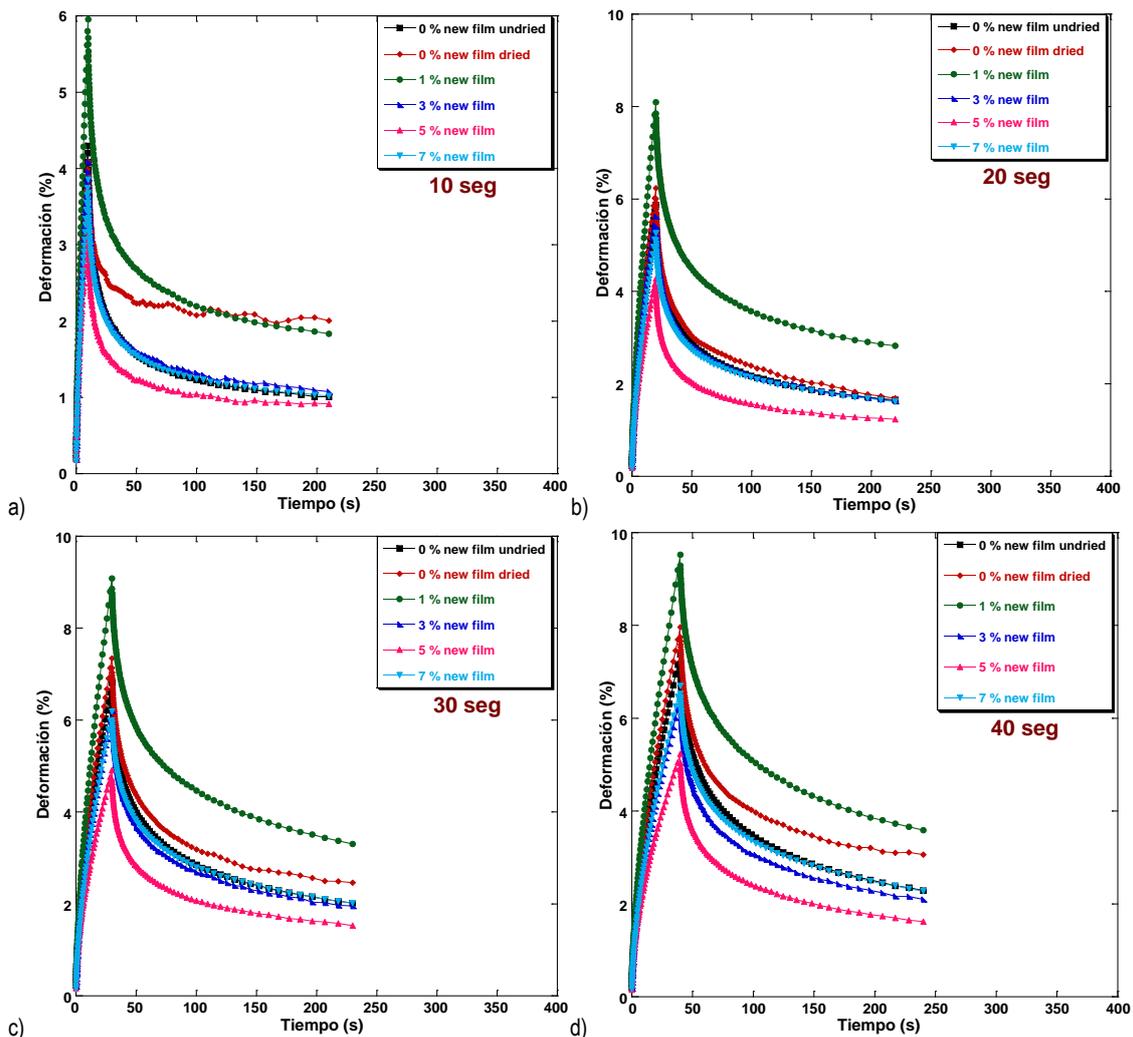


Fig. 6.7. Propiedades reológicas de los nanocompuestos PLA-Bentonita. a) Barrido de frecuencias, b) Punto de cruce de módulos, c) Viscosidad compleja y d) $Tan\delta$. Determinados a 165 °C y 100 Pa de esfuerzo.

El material a frecuencias cortas tiene un comportamiento predominantemente viscoso y el cruce G , donde los módulos de pérdida y almacenamiento son iguales, es mucho mayor cuando el contenido de bentonita es alto, lo que es consistente con algunos reportes¹³⁷; a bajas concentraciones de éste, el cruce de módulos tiene desviaciones menores respecto al material virgen (fig. 6.7 a y b). La viscosidad compleja de los nanocompuestos muestra que, a bajas concentraciones de arcilla, la viscosidad disminuye (fig. 6.7c) por lo que bentonita actúa como agente lubricante, efecto que se debe a que remanentes de agua o disolvente forman una “envoltura” sobre las partículas laminares, que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas. Mientras que a altas concentraciones la viscosidad incrementa, es decir, que se encuentra obstruyendo el flujo de las cadenas poliméricas, y el efecto por disolvente a estas concentraciones es menor. La $Tan\delta$ de material se reporta en el gráfico 6.7d, que describe el comportamiento del material según la frecuencia de oscilación. En este intervalo, muestra la viscoelasticidad del material que según los extremos se comporta predominantemente viscoso a frecuencias cortas y elástico a frecuencias altas. A bajas concentraciones de bentonita, el ángulo de desfase crece pues el sistema es menos viscoso y viceversa.



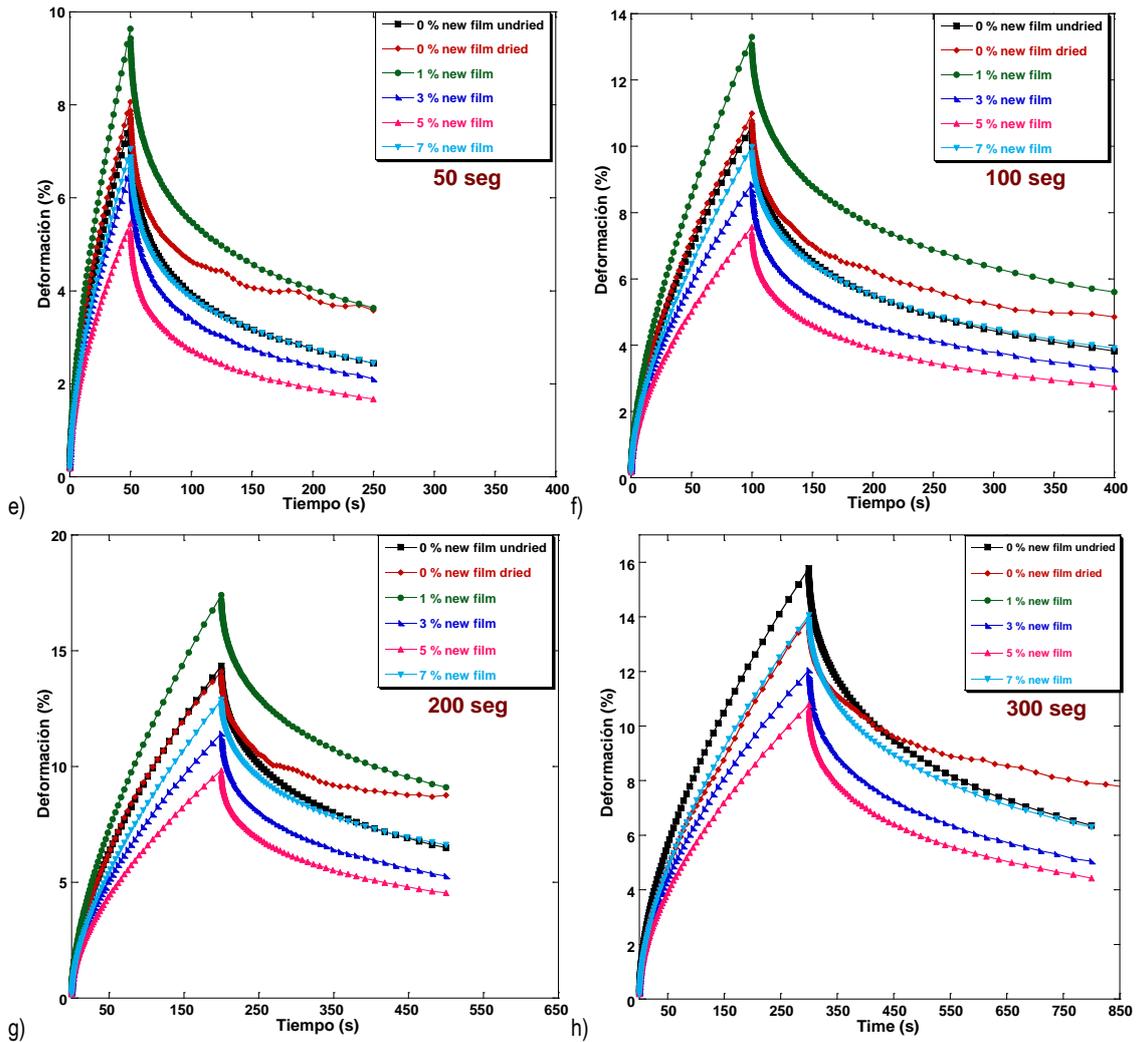


Fig. 6.8. Diagrama Creep-Recovery de los nanocompuestos con diferentes tiempos de creep: a) 10 s, b) 20 s, c) 30 s, d) 40 s, e) 50 s, f) 100 s, g) 200 s, h) 300 s.

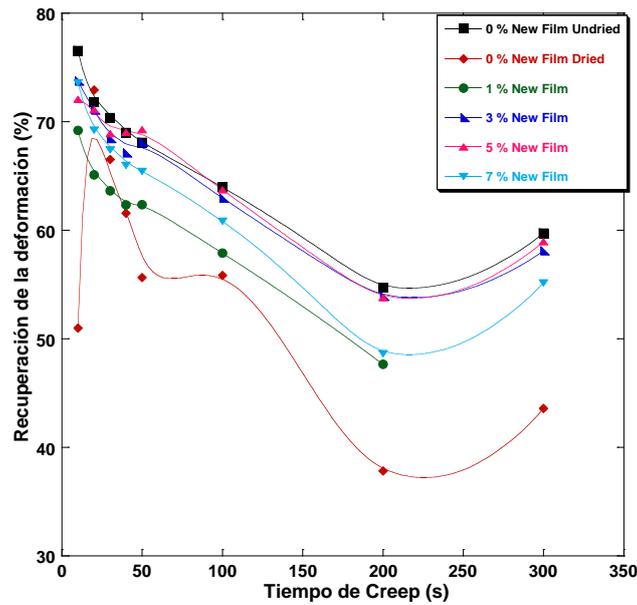


Fig. 6.9. Porcentaje de recuperación de los nanocompuestos según el tiempo de creep.

Para estos materiales, también se realizó el estudio Creep-Recuperación. La figura 6.8 muestra el estudio a diferentes tiempos de creep, y por ende diferentes tiempos de recuperación. En todos los casos durante el creep, al 1% de bentonita se tiene la mayor deformación de los nanocompuestos y al 5 % la deformación más baja. Esto es consistente puesto que la bentonita al interactuar con las cadenas poliméricas presenta obstrucción ante un esfuerzo. Además, un hecho importante es saber cuánto se recupera el material de esta deformación, aplicando la fórmula 20 cuyos resultados se resumen en el gráfico 6.9. Aquí se demuestra en primera estancia, el comparativo entre muestras con pre-tratamiento al análisis, donde una muestra sin secar presenta mayores porcentajes de recuperación, pues de igual manera el tener moléculas de disolvente provee de movilidad a las cadenas por lo que su deformación es mayor y al retirar el esfuerzo y tener evaporación del disolvente, la recuperación es también mayor.

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\% \text{ Deformación Creep} - \% \text{ Deformación Recuperación}}{\% \text{ Deformación Creep}} \cdot 100 \% \quad (20)$$

Consistente a los datos de deformación, al 5 % se tiene mayor recuperación del sistema. Cabe mencionar que al 7 % puede considerarse una saturación, donde las propiedades del material ya no cambian. También, cabe mencionar que la recuperación al creep de 300 s muestra mayor recuperación puesto que no se dio el tiempo suficiente a la etapa de recovery.

6.3. Propiedades mecánicas

6.3.1. Ensayos de tensión uniaxial

El diagrama esfuerzo-deformación de los nanocompuestos se obtuvo mediante ensayos de tensión en un equipo LINKAM TST350, usando probetas rectangulares y aplicando una velocidad de deformación de 5 mm/min a temperatura ambiente, con 3 pruebas de cada muestra y un error del 5%. Del análisis en la zona elástica, se determinaron los módulos de Young.

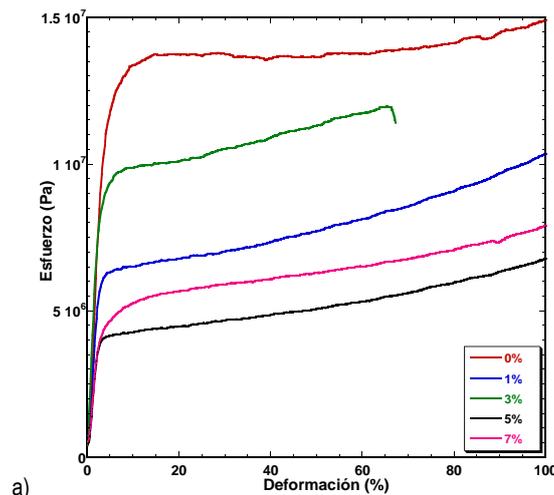


Fig. 6.10. Curvas esfuerzo-deformación para los nanocompuestos PLA-Bentonita.

Existe también el error del método, puesto que las curvas presentadas en los diagramas esfuerzo-deformación inician tardías (distintas de 0) por la colocación de la muestra, agregando una incertidumbre en el cálculo del 3%.

La figura 6.10 muestra los diagramas esfuerzo-deformación de los nanocompuestos, analizados en **muestras de septiembre**.

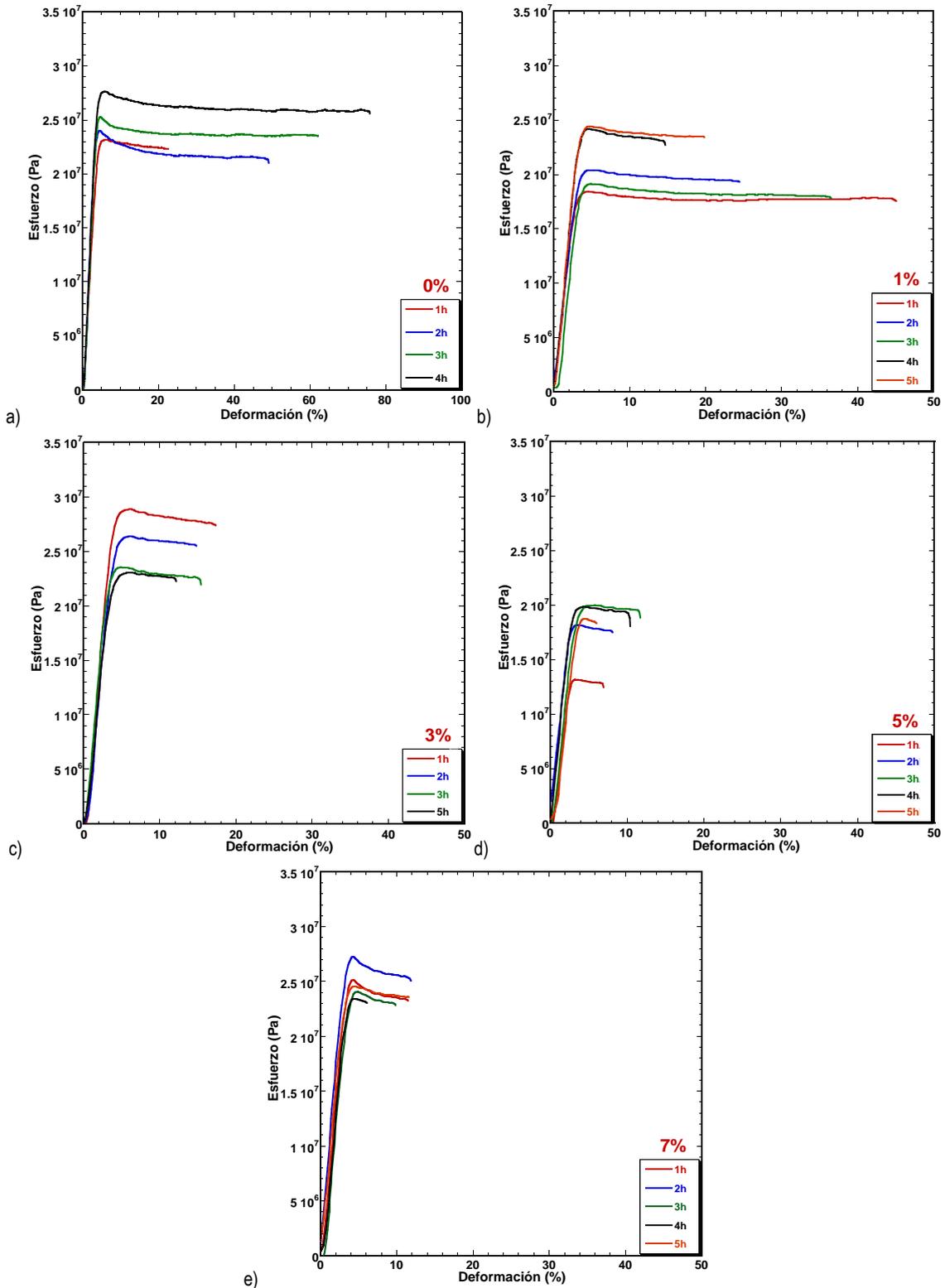


Fig. 6.11. Curvas esfuerzo-deformación para los nanocompuestos PLA-Bentonita y sus tratamientos térmicos. Con porcentajes de bentonita: a) 0 %, b) 1 %, c) 3 %, d) 5 %, e) 7 %.

Encontrando que al 3 % la muestra presenta un incremento en el módulo de Young y que además es el único porcentaje donde el nanocompuesto llega a fracturar.

Los demás porcentajes siguen deformando incluso al 100 %, y cuyo efecto sobre PLA es el aumento de tenacidad. También a estos materiales se les dio tratamiento térmico en una estufa de 1 a 5 horas a 100 °C. Sus gráficos de esfuerzo-deformación se muestran en la figura 6.11 y los módulos de Young se resumen en la tabla 24, se presentan también los datos obtenidos para las muestras con tratamiento térmico, cabe aclarar que estas muestras tratadas corresponden a muestras de Marzo y que se realizaron en mufla a 100 °C desde 1 hasta 5 horas.

Tabla 24. Módulos de Young para los nanocompuestos de Septiembre y sus tratamientos térmicos mediante ensayos de tensión.

% Bentonita	*E (MPa) Sin TT	**E (MPa) 1 HORA TT	**E (MPa) 2 HORAS TT	**E (MPa) 3 HORAS TT	**E (MPa) 4 HORAS TT	**E (MPa) 5 HORAS TT
0	315	636	783	767	803	895
1	242	698	638	655	754	790
3	324	858	776	750	^	674
5	169	603	636	654	730	651
7	168	790	826	831	779	^

^ No se pudo determinar, por error técnico y falta de muestra. *Septiembre, **Marzo

Esto, debido a que el material envejecido fue insuficiente para completar el estudio para ambas muestras. En éstas últimas encontramos un comportamiento diferente, pues al estar el material envejecido y rico en regiones cristalinas, se tiene un mayor módulo mecánico, menor tenacidad y por ende es más propenso a la fractura, como se muestra en las curvas de la figura 6.11. Mientras que en la figura 6.12 muestra las tendencias del módulo de Young en los nanocompuestos que por no ser muestras preparadas en el mismo periodo, se deben comparar por separado.

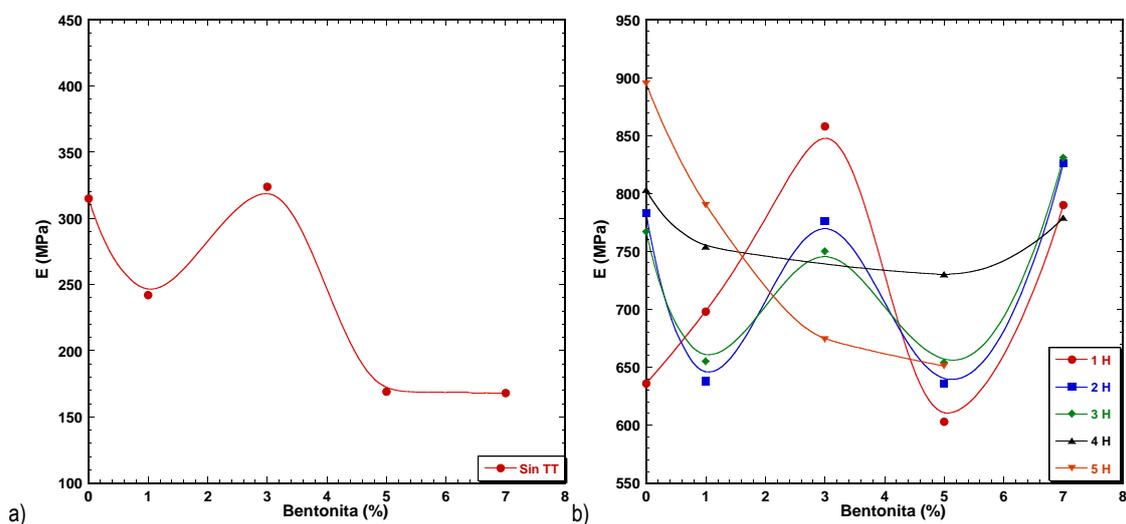


Fig. 6.12. Módulos de Young para los nanocompuestos y sus tratamientos térmicos en función del contenido de bentonita, a) Sin tratamiento térmico Septiembre, b) Tratamientos desde 1 a 5 horas a 100 °C de Marzo.

Para las muestras sin tratamiento, encontramos un incremento en el módulo de Young para el nanocompuesto con 3% de bentonita, y que en este caso fue la única muestra que llegó a fracturar. No así en el resto de los porcentajes, donde el módulo cae.

Considerando el error experimental, el incremento en el módulo de Young no es significativo, por lo que la adición de la bentonita mantiene las propiedades mecánicas en pruebas de tensión. Aunque también es válido evaluar que, de acuerdo a la forma en que ha fracturado la muestra, que la principal diferencia que puede estribar de este porcentaje es la interacción que tenga la nanoarcilla con la matriz polimérica por la dispersión en solución y que se discutirá con las micrografías de SEM más adelante. Mientras que para los tratamientos térmicos en las muestras de marzo, se presenta un comportamiento similar con los tratamientos térmicos menores a 5 horas; al cabo del 5% de bentonita, la tendencia es enteramente decreciente. Con los resultados de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido se fundamentaran estas observaciones.

6.3.2. Indentación

Las medidas de dureza tipo Vickers se determinaron por microindentación en un equipo LEICA VMHT MOT con cámara Leica DFC320.

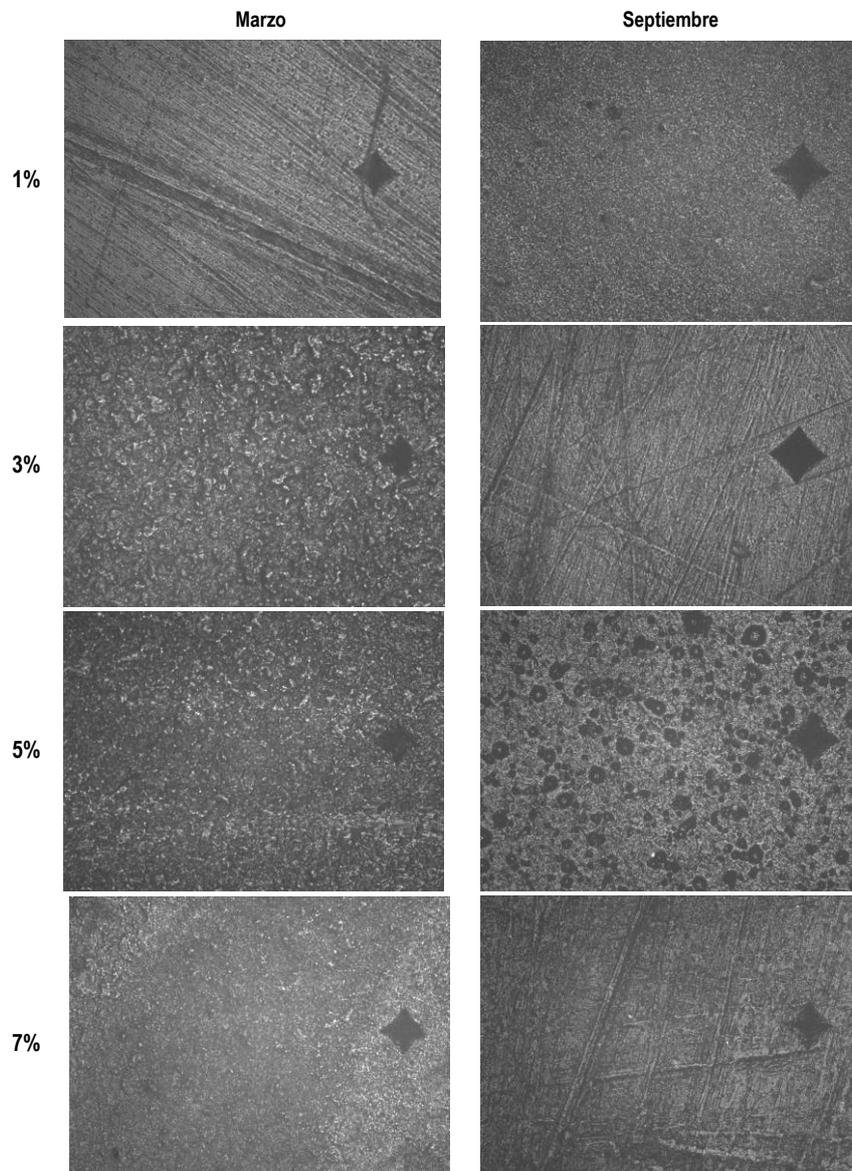


Fig. 6.14. Micrografías de algunas huellas hechas por micro-indentación de los diferentes nanocompuestos en muestras de marzo y septiembre.

Los análisis se aplicaron a ambas muestras con contenido de bentonita del 1 al 7 % en peso, tomando el promedio de once medidas de indentación. Para asegurar que la medida no es dependiente del peso, se realizaron las pruebas a 3 pesos diferentes para 2 muestras durante 6 segundos. Al resto de las muestras se les aplicó solo un peso (50 g), y con éstas, se calculó la dureza con la fórmula 12. La figura 6.14 presenta algunas de las huellas en los materiales realizadas por microindentación. En estos materiales, también se aplicó el tratamiento térmico a 100 °C por 1 hora en una mufla para comparar ambos efectos sobre la matriz polimérica. Las tablas 25 y 26 resumen las medidas de dureza para los nanocompuestos sin y con tratamiento térmico respectivamente.

La dureza en las películas de marzo incrementa conforme se incrementa el contenido de bentonita (fig. 6.15a), llevándolo desde 78 hasta 137 MPa, lo que representa un incremento del 75% de dureza con 7% en peso de bentonita. Mientras que en las muestras de septiembre, el incremento es en menor proporción, llevándolo de 58 hasta 96 MPa, con un incremento en la dureza del 66% con el mismo porcentaje de bentonita. Por lo que, el efecto de la bentonita es evidente con muestras que han degradado regiones amorfas, y falta correlacionar si bentonita tiene algún efecto nucleante sobre las películas de PLA.

Tabla 25. Medidas de diagonal y dureza determinadas por microindentación de las muestras sin tratamiento.

MUESTRA	BENTONITA (% peso)	CARGA (g)	DIAGONAL PROM. (μm)	DESV. STD. (μm)	DUREZA (MPa)
MARZO	1	50	93.45	1.42	104
	3	50	88.44	1.31	116
	5	50	84.17	0.77	128
	7	50	81.58	1.04	137
SEPTIEMBRE	1	50	117.66	1.19	66
	3	50	111.19	1.35	74
	5	50	104.73	0.95	83
	7	50	96.95	0.76	96*
		25	71.28	0.56	
		15	53.17	0.63	

Tabla 26. Medidas de diagonal y dureza determinadas por microindentación de las muestras con 1 hora de tratamiento térmico.

MUESTRA	BENTONITA (% peso)	CARGA (g)	DIAGONAL PROM. (μm)	DESV. STD. (μm)	DUREZA (MPa)
MARZO TT1H	0	50	85.57	0.43	124
	1	50	83.05	0.72	132
	3	50	81.03	0.55	138
	5	50	86.06	1.10	123
	7	50	86.58	0.73	121
SEPTIEMBRE TT1H	0	50	82.40	0.57	134
	1	50	81.66	0.30	136
	3	50	78.47	0.59	148
	5	50	84.67	0.53	126**
		25	62.22	0.79	
		15	45.56	0.53	

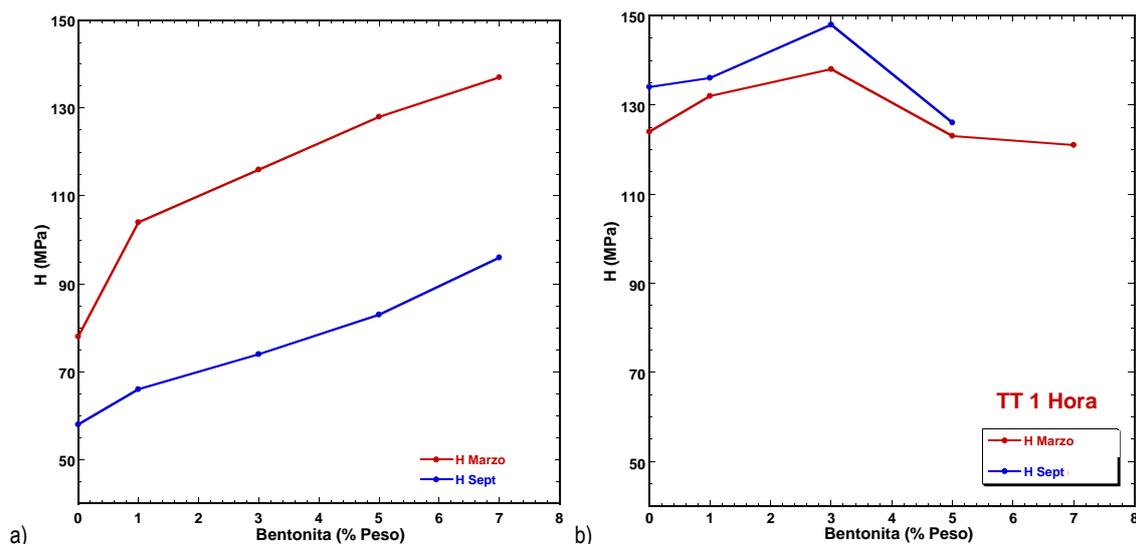


Fig. 6.15. Dureza de los nanocompuestos preparados en marzo y septiembre a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico a 100 °C por una hora.

En el gráfico 6.15b se muestra la dureza de las mismas películas con 1 hora de tratamiento térmico a 100 °C. Observando que el tratamiento a 0% incrementa la dureza en las películas de marzo de 78 a 124 MPa (\uparrow 59%) y en las de septiembre de 58 a 134 MPa (\uparrow 131%).

Aunque las medidas de indentación son representativas de la superficie del material, es aquí donde cobra importancia el grado de cristalinidad desarrollado; la inducción de cristalinidad por tratamiento isotérmico se potencia en las muestras de septiembre y conforme se adiciona bentonita, hasta 3% tiene un efecto positivo sobre el incremento de la propiedad y a partir del 5 % la dureza decrece. A partir del 3% se alcanza el máximo arreglo cristalino en la superficie del material, de manera que la máxima dureza que se encontró fue en la muestra con 3% de bentonita de septiembre tratada a 100 °C por 1 hora, obteniendo una dureza de 148 MPa.

6.4. Sistema cristalino

6.4.1. WAXS

La difracción de rayos X se realizó con un equipo Microstar Mar 345 DTB con detector 2D. Cada análisis corrió por 5 min (determinado por prueba previa), de este modo no se satura la intensidad de los patrones de difracción; la distancia de la fuente al detector es de 200 mm con ángulo phi a 247° y distancia del beamstop a 19.950 mm.

Los patrones de difracción (fig. 6.16) muestran que desde el 1% de bentonita adicionada, las reflexiones cristalinas se desarrollan, y que conforme incrementa el contenido de bentonita, incrementa la intensidad de los mismos.

Con esto se confirma, que bentonita tiene un efecto nucleante ^{138,139} sobre la matriz polimérica de PLA. En el caso a) se muestra para las muestras de marzo que a simple vista, presenta mayor cristalinidad que las muestras de marzo. En cuanto a las reflexiones cristalinas, En la figura 6.16a vemos la evolución conforme aumenta el contenido de bentonita en las muestras de marzo, favoreciendo la cristalización de PLA en la formación de estructuras α .

Se distingue a 26.7° un pico que no vemos en el tratamiento térmico, y que puede corresponder a un 2do plano de la bentonita. Las reflexiones que encontramos son a 14.7° , 16.8° , 19.1° , 19.8° , 21.7° , 22.3° y 23.3° , que corresponden a las estructuras α PLA, y que son las mismas que encontramos en el tratamiento térmico. Algunas reflexiones como la de 25.1° del tratamiento térmico, la encontramos en estos materiales como hombros, reflexiones incompletas por la imperfección de las estructuras. En 6.16b se presentan las muestras de septiembre, que presentan esta misma reflexión a 26.7° y que además, solo en la muestra de 7% de bentonita se presenta el pico a 22.3° , mientras en el resto de los porcentajes se distingue como un hombro.

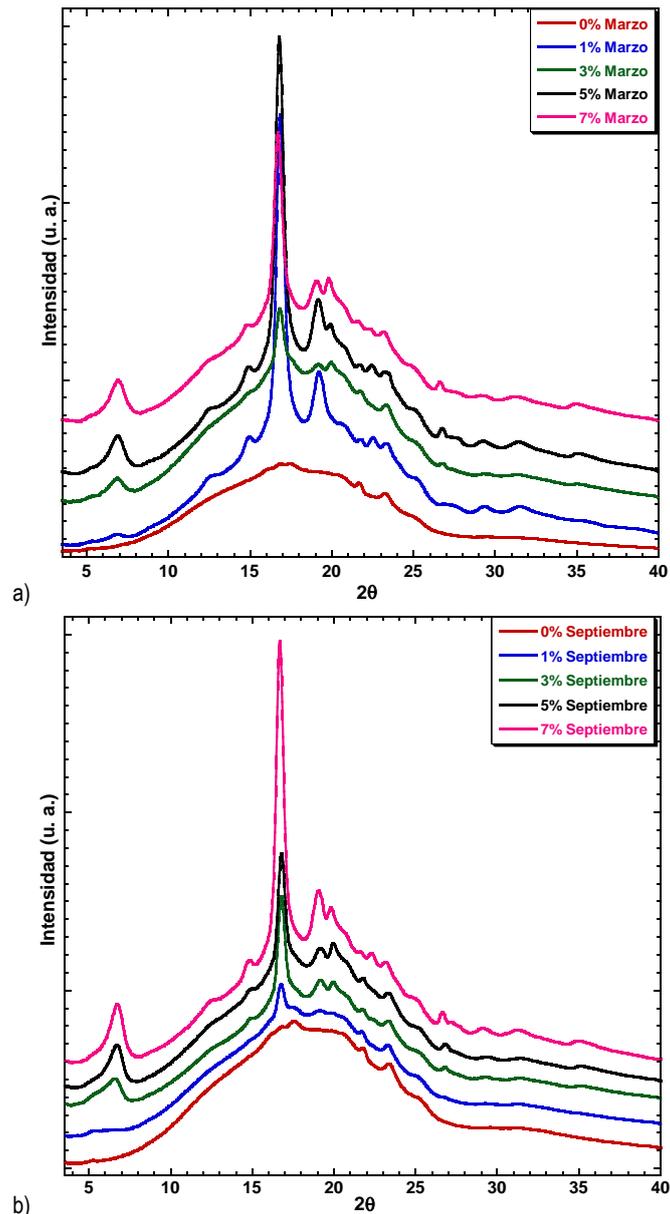


Fig. 6.16. Patrones de difracción de los nanocompuestos de a) Marzo b) Septiembre.

Por lo que, el sistema cristalino en los nanocompuestos también corresponde a las estructuras alfa, con celdas ortorrómbicas y pseudo-ortorrómbicas. Otro factor a notar, es la reflexión que aparece a ángulos bajos.

En las películas de marzo, encontramos el pico de bentonita a $2\theta = 6.83^\circ$ (12.9 \AA) lo que nos dice que el sistema no está exfoliado pues encontramos el espacio intercapa con esta reflexión. En 5 y 7 %, el pico se desplaza ligeramente a 6.89° (12.8 \AA).

Puede considerarse, que al 3% en las muestras de septiembre se presenta un hombro a ángulos menores, que indica mayor interacción con la matriz al presentar estructuras intercaladas e incluso algunas exfoliadas por ser un pico estrecho. Ahora bien, está reportado en la literatura que bentonita presenta un pico de difracción a $2\theta = 7.19^\circ$, que corresponde a un espacio intercapa de 12.3 \AA .¹⁴⁰

Con lo que se obtiene que en los nanocompuestos de PLA-Bentonita correspondientes a marzo, el espacio intercapa incrementa 0.6 \AA , abriendo la posibilidad de tener estructuras ligeramente intercaladas. Las muestras de septiembre muestran también el pico correspondiente a bentonita, excepto en la muestras de 1%. Mientras que para 3, 5 y 7 % se encuentran a 6.55° , 6.68° y 6.75° respectivamente (13.5 , 13.2 y 13.1 \AA). En este caso, la región amorfa es mucho mayor que en el caso de las películas de marzo, pero se ve claramente el efecto en la inducción de la cristalinidad por la presencia de bentonita. Además que el espacio intercapa de bentonita incrementa también en estos nanocompuestos por 1.2 \AA , con posible intercalamiento con la matriz polimérica.

Con el 1% de bentonita podemos considerar, que al ser poca cantidad adicionada el sistema pudo exfoliarse (puesto que no encontramos reflexión cristalina), o bien, que esta pequeña cantidad es insuficiente para lograr una reflexión cristalina con bentonita y que el hombro que pudiera verse en el patrón se pierde. Las micrografías de SEM soportarán visualmente los resultados aquí obtenidos. Posteriormente, se procedió a extraer el amorfo de los patrones de difracción para calcular el porcentaje de cristalinidad (α) en las muestras, calculándola con la ecuación 24. Las difracciones con el amorfo extraído se muestran en la figura 6.17.

$$\alpha (\%) = \frac{\text{Área bajo la curva Cristalina}}{\text{Área bajo la curva (Cristalina+Amorfo)}} \cdot 100\% \quad (24)$$

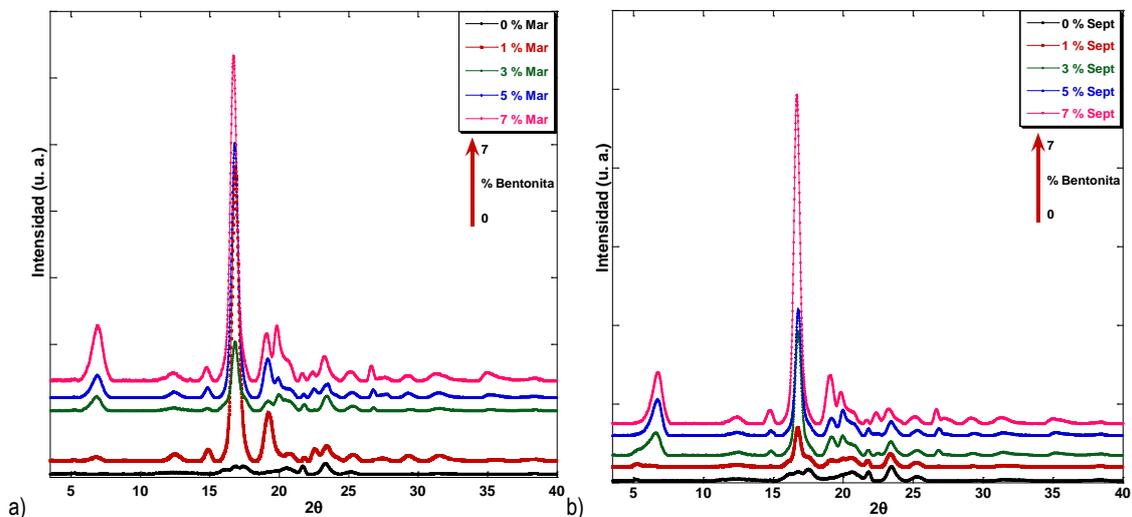


Fig. 6.17. Perfiles de difracción cristalinos (sin amorfo) de los nanocompuestos PLABN a) Marzo, b) Septiembre.

Tabla 27. Cálculos de cristalinidad de PLABN.

Marzo				Septiembre			
% Bentonita	Área Cristalina	Área Cristalina + Amorfa	α (%)	% Bentonita	Área Cristalina	Área Cristalina + Amorfa	α (%)
0	62.969	2524.84	2.490	0	110.08	4351.68	3.540
1	419.46	2881.33	14.56	1	199.24	4440.84	4.490
3	177.75	2639.62	6.730	3	429.50	4671.10	9.190
5	411.69	2873.56	14.33	5	481.96	4723.56	10.20
7	629.85	3091.72	20.37	7	923.84	5165.44	17.89

Calculando el área bajo la curva en los patrones de las figuras 6.16 y 6.17 y aplicando en la fórmula 24 encontramos los porcentajes de cristalinidad con los amorfos normalizados en los sistemas PLABN, reportados en la tabla 27 e ilustrados en la figura 6.18.

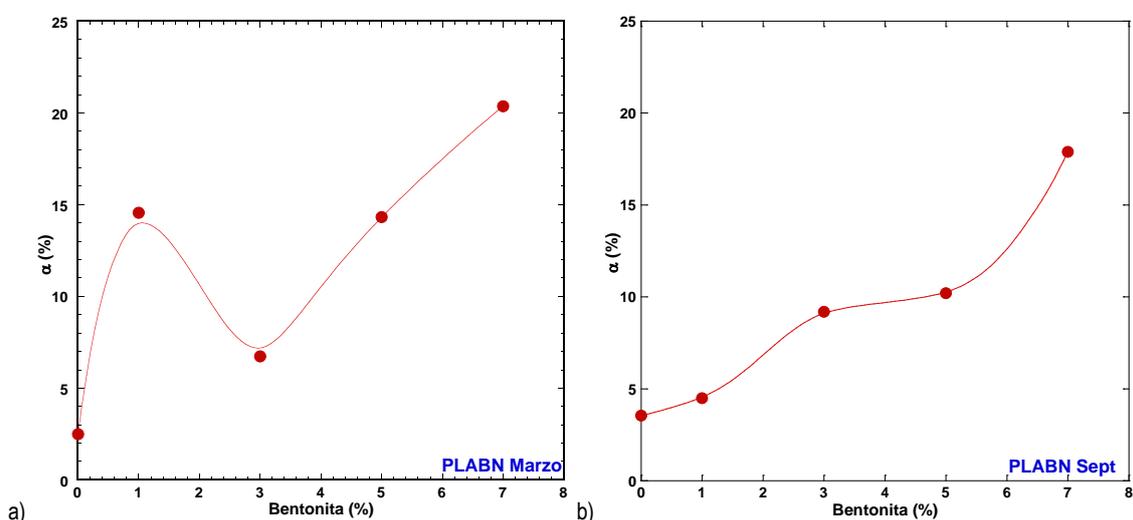


Fig. 6.18. Cristalinidad de los sistemas PLABN en función del porcentaje de bentonita añadido en las muestras a) Marzo, b) Septiembre.

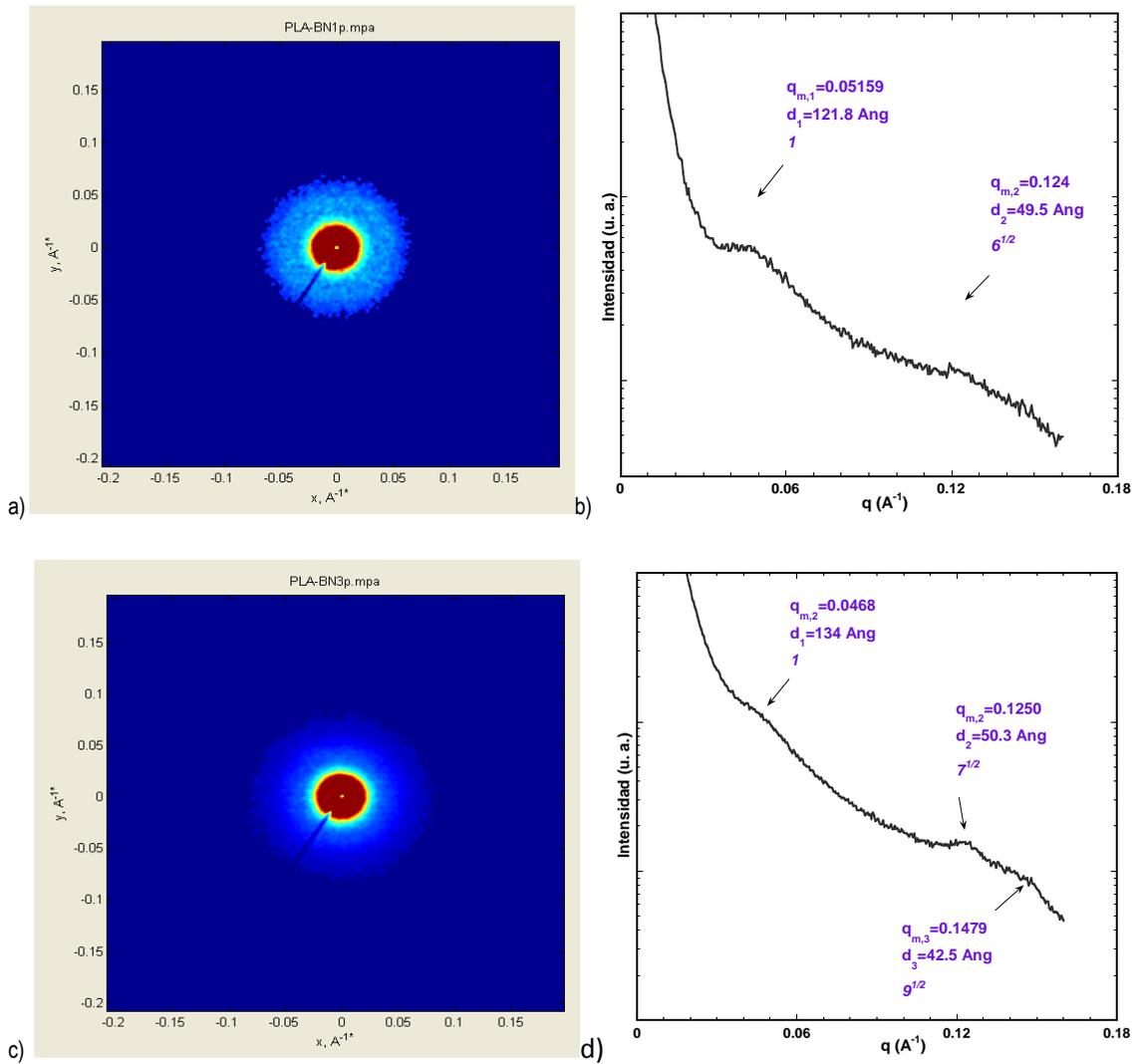
En ambos casos, la cristalinidad incrementa de acuerdo al aumento de bentonita. El sistema en marzo encuentra el desarrollo de cristalinidad limitada a las regiones amorfas disponibles (y por ello el comportamiento asintótico), donde notamos que al 3% y 5% de bentonita la cristalinidad disminuye. Recordemos que solo al 3% de bentonita se encuentra un incremento en el módulo de Young y que un sistema con exfoliación como se discutió en los antecedentes, proporciona mejores propiedades mecánicas. Este resultado de disminución en la cristalinidad concuerda con Krikorian⁷³, y se atribuye precisamente a la exfoliación de PLABN, donde las placas por si solas no logran un efecto nucleante eficiente sobre las cadenas amorfas de PLA.

Mientras que en las muestras de septiembre, el efecto sobre la cristalinidad es aditivo, pues las muestras aun contienen cadenas amorfas que pueden cristalizar. El mayor contenido cristalino se encontró al 7% de bentonita en la muestra de marzo, incrementando del 2.49 al 20.37%.

6.4.2. SAXS

La difracción de rayos X a ángulo pequeño se realizó con un equipo Rigaku S-Max3000 con sistema colimador de 3 pinholes y generador de ánodo rotatorio y blanco de cobre. Los patrones de SAXS se grabaron con una distancia muestra-detector de 1.55m y 60 min de exposición.

Los patrones de difracción se muestran en la figura 6.19. Al 1%, el patrón de SAXS muestra un primer máximo de intensidad a $q = 0.05159 \text{ \AA}^{-1}$ y un segundo máximo a $q = 0.124 \text{ \AA}^{-1}$, con una relación similar de $6^{1/2}$ de la matriz tal cual, con una nanoestructura cilíndrica hexagonal.¹⁴¹



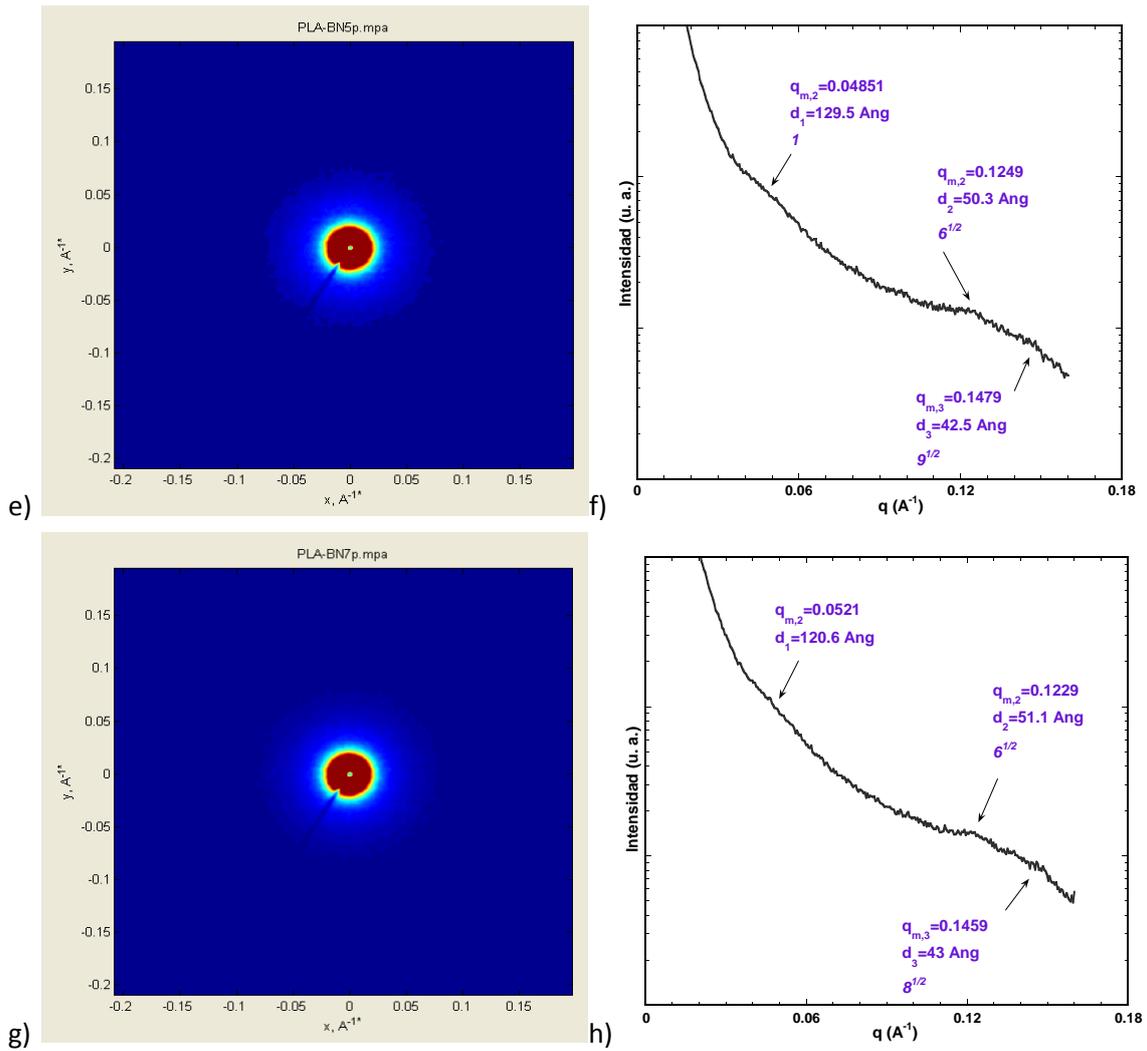


Fig. 6.19. Difracción de rayos X a ángulo bajo de PLA-Bentonita en sus porcentajes 1, 3, 5, y 7 en Patrón 2D en a), c), e) y g) respectivamente y en Perfil 1D en b), d), f) y h) como corresponde.

Para los nanocompuestos con porcentajes superiores al 1 % se encuentra una tercera reflexión que guarda relaciones para 3%: $1 : 7 \frac{1}{2} : 9 \frac{1}{2}$; para 5%: $1 : 6 \frac{1}{2} : 9 \frac{1}{2}$ y 7%: $1 : 6 \frac{1}{2} : 8 \frac{1}{2}$.

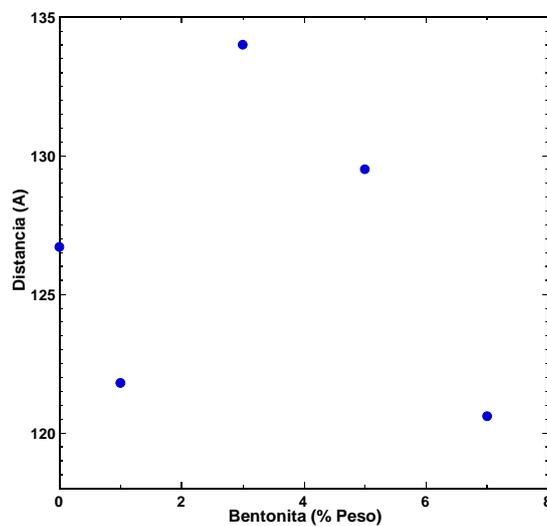


Fig. 6.20. Distribución de distancias periódicas conforme el contenido de bentonita, determinadas por SAXS.

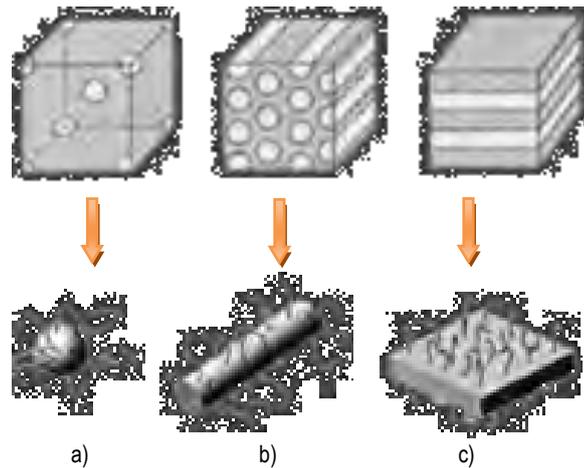


Fig. 6.21. Nanoestructuras posibles en matrices poliméricas, en a) cúbica, b) cilindros hexagonales y c) lamelas.¹⁴¹

En una primera aproximación, los máximos con sus respectivas relaciones a q_{001} , denotan una estructura cilíndrica empaquetada hexagonalmente, como se reporta para otros sistemas con estas relaciones. En la figura 6.20 se presenta la distancia periódica del primer máximo en función del contenido de bentonita, encontrando la mayor distancia para el sistema con 3% de bentonita. Las nanoestructuras presentadas en la figura 6.21b ilustran el ordenamiento de los cilindros empaquetados hexagonalmente.

6.4.3. Estructura vía POM, y SEM

El proceso de recristalización se realizó en una película delgada de PLA sobre un portaobjetos colocando la solución y dejando evaporar en este el disolvente, así para cada uno de los porcentajes de bentonita. Posteriormente se realizó el horneado de las películas delgadas a 100 °C por una hora en una platina de calentamiento acoplada al microscopio óptico. Las tablas 28 a la 31 compilan las micrografías obtenidas en cada proceso y para cada porcentaje.

Las micrografías demuestran que el proceso de recristalización y horneado incrementan la birrefringencia de las películas de nanocompuesto, y con objetivos más grandes observamos el crecimiento de cristales por aglomeración, y que se distinguen como gránulos en toda la superficie. El grosor de la película tiene mucha influencia en cómo se ven estas micrografías. En películas delgadas puede verse el crecimiento de cristalitas, cruz maltesa, como se encuentra reportada para PLLA, y dado que bentonita induce cristalinidad aparte del tratamiento térmico, esperamos un proceso de cristalización doblemente potenciado.

Tener una película gruesa se traduce en poca resolución de las micrografías y con una cristalización rápida, solo observamos los cúmulos cristalinos. Por ello, este estudio se complementa con microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías por SEM se obtuvieron con un equipo Hitachi SU8000 operado a 10 kV. Las muestras fueron previamente fracturadas con nitrógeno líquido y otras son fracturas resultado de la deformación uniaxial en los ensayos de tensión.

Tabla 28. Micrografías de los nanocompuestos PLA con 1% de bentonita.

1% BENT	4X	10X	25X
Normal			
Recristalizado			
Horneado			

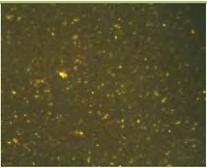
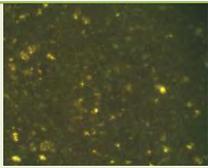
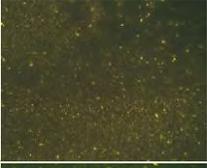
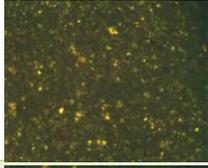
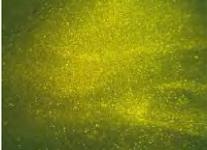
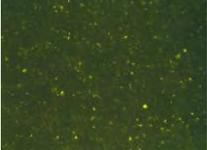
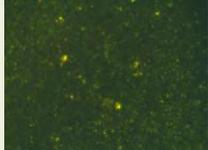
Tabla 29. Micrografías de los nanocompuestos PLA con 3% de bentonita.

3% BENT	4X	10X	25X
Normal			
Recristalizado			
Horneado			

Tabla 30. Micrografías de los nanocompuestos PLA con 5% de bentonita.

5% BENT	4X	10X	25X
Normal			
Recristalizado			
Horneado			

Tabla 31. Micrografías de los nanocompuestos PLA con 7% de bentonita.

7% BENT	4X	10X	25X
Normal			
Recristalizado			
Horneado			

En las figuras 6.22 a 6.25 se muestran las micrografías principales para cada porcentaje de bentonita adicionado, comparando las muestras de marzo y septiembre fracturadas en nitrógeno líquido.

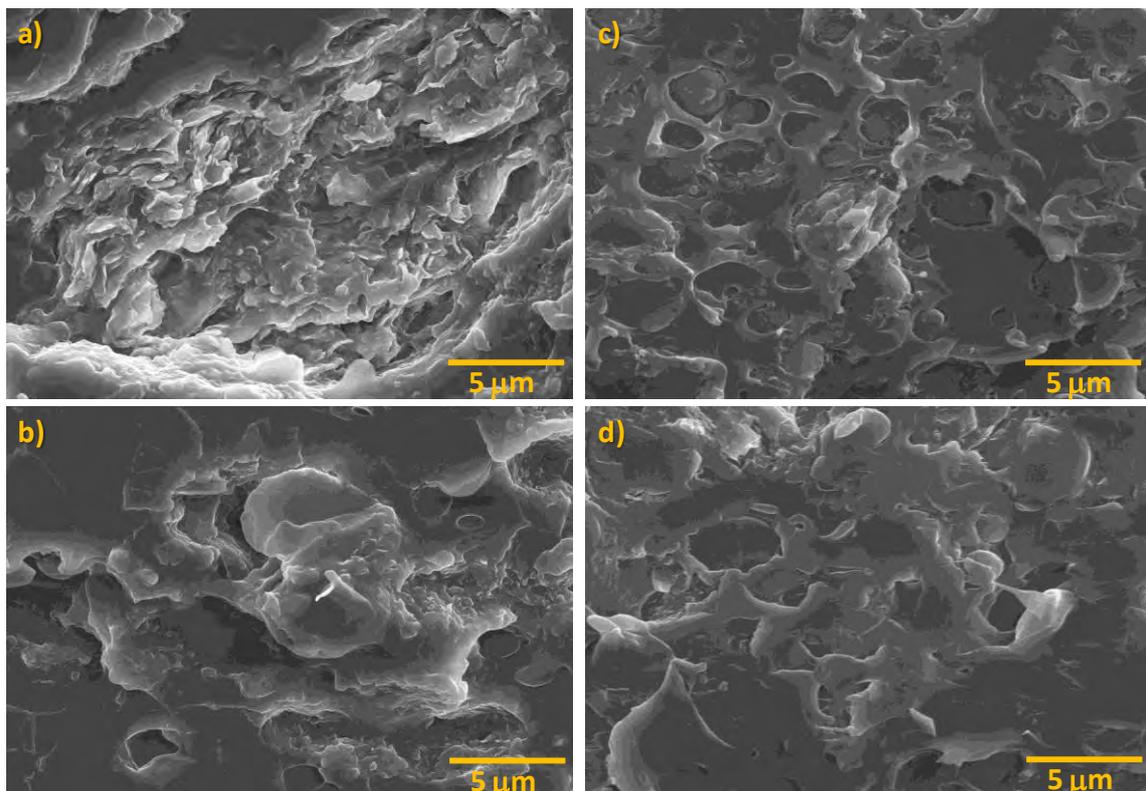


Fig. 6.22. Micrografías de los nanocompuestos con 1% de bentonita correspondiente a a) y b) Marzo y c) y d) Septiembre.

Observamos que en 1% difícilmente se distingue la arcilla; mientras que para más altos porcentajes se observan apilamientos de placas y que se encuentran aisladas en la matriz polimérica. En ambas muestras, la morfología de la matriz es granular y porosa (fig. 6.22).

Con el 3% la porosidad de la matriz disminuye y las placas de bentonita se distinguen con mayor facilidad, incluso identificando algunas con el equipo, que muestran grosores $\leq 30\text{nm}$ en la muestra de septiembre y algunos variantes en el caso de la muestra de marzo (fig. 6.23).

Mientras que en la muestra del 5 %, la morfología de la matriz se mantiene, y en los cortes lisos de la muestra, es fácil encontrar las placas de arcilla. Encontramos también fibrilación en respuesta a una fractura dúctil (fig. 6.24). Para el caso del 7 % encontramos, que a pesar de ser una carga mayor sobre la matriz, fue más difícil encontrar las placas. La morfología de la matriz es de gránulos y huecos, con cortes más lisos que las muestras anteriores (fig. 6.25).

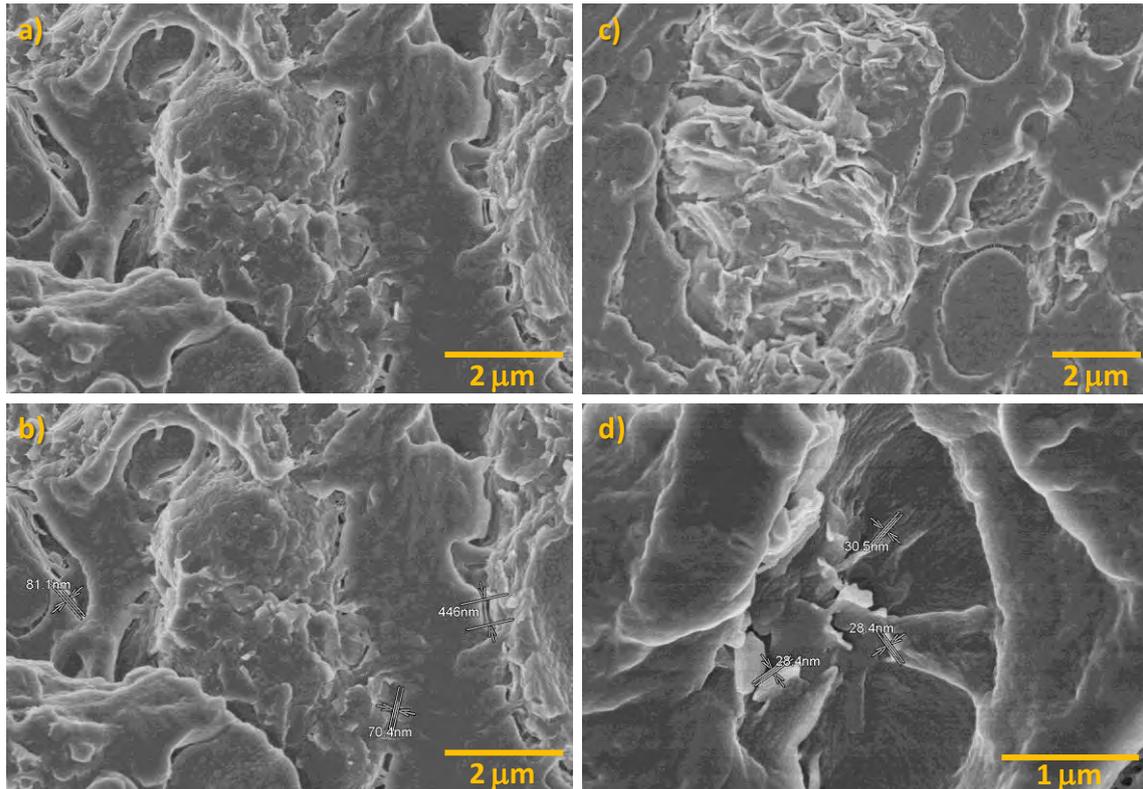


Fig. 6.23. Micrografías de los nanocompuestos con 3% de bentonita correspondiente a a) y b) Marzo y c) y d) Septiembre.

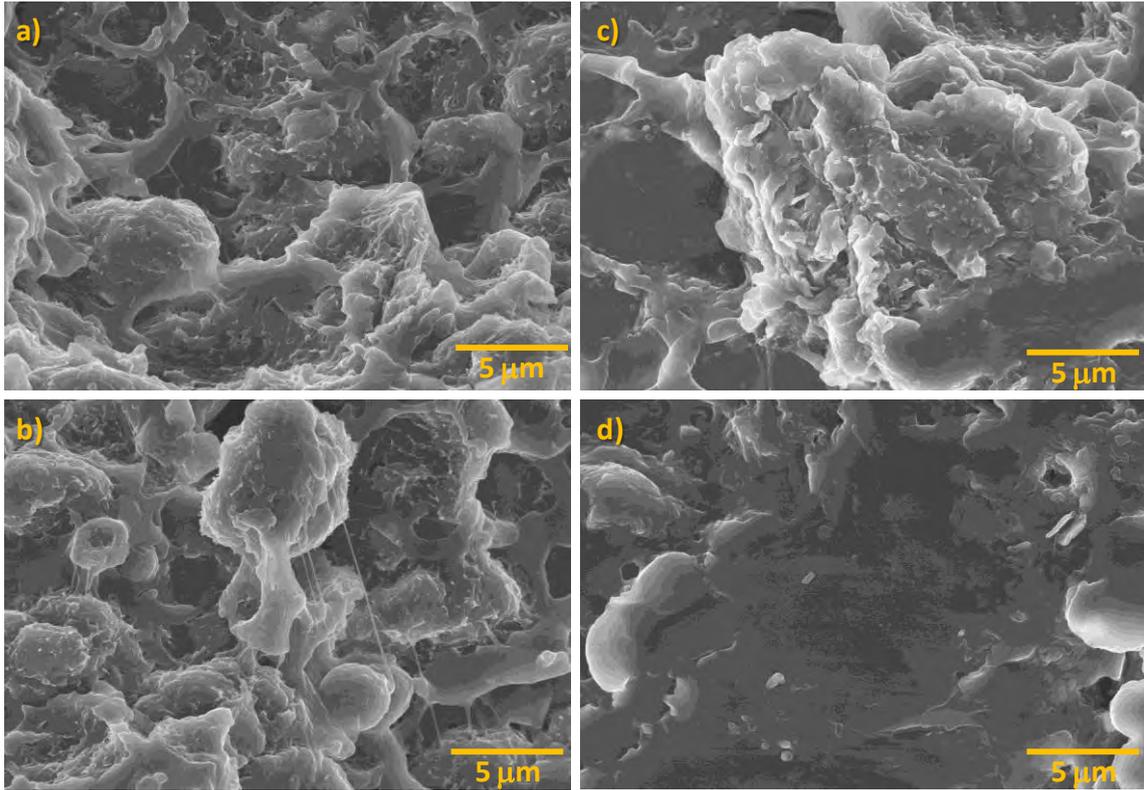


Fig. 6.24. Micrografías de los nanocompuestos con 5% de bentonita correspondiente a a) y b) Marzo y c) y d) Septiembre.

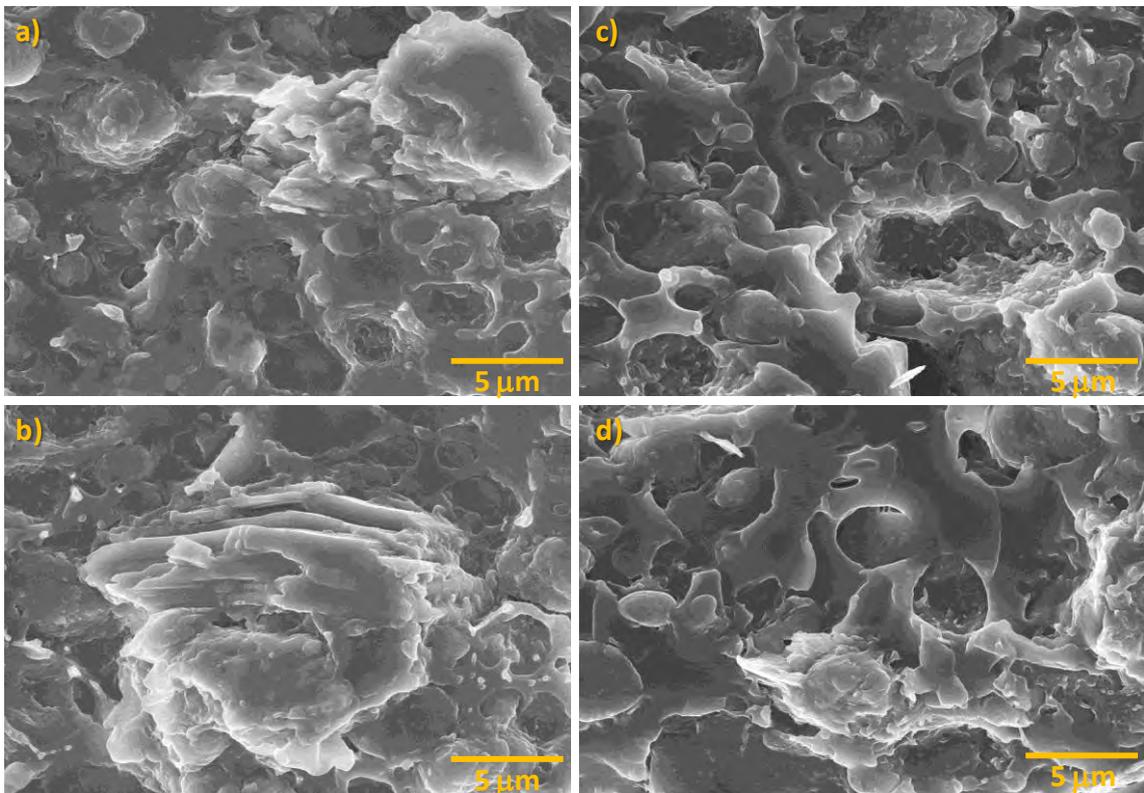


Fig. 6.25. Micrografías de los nanocompuestos con 7% de bentonita correspondiente a a) y b) Marzo y c) y d) Septiembre.

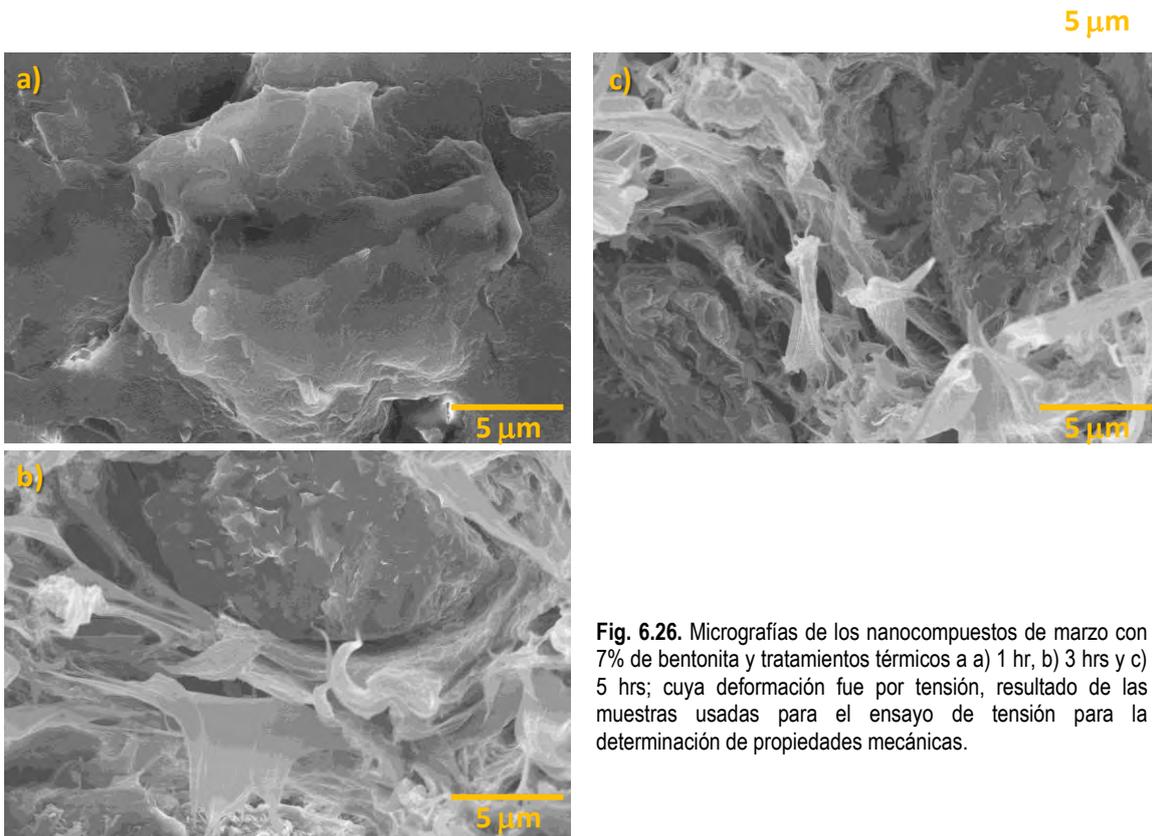


Fig. 6.26. Micrografías de los nanocompuestos de marzo con 7% de bentonita y tratamientos térmicos a a) 1 hr, b) 3 hrs y c) 5 hrs; cuya deformación fue por tensión, resultado de las muestras usadas para el ensayo de tensión para la determinación de propiedades mecánicas.

c) También se presenta el caso de muestras con tratamiento térmico, y fracturadas por deformación uniaxial. La estructura del polímero en las muestras fracturadas por tensión presenta grumos de polímero y algunas zonas fibrosas cuyos hilos se muestran doblados por efecto de la fractura dúctil; mientras que las muestras fracturadas con N₂ que se presentan en las figuras anteriores, presentan una morfología distinta, con más grumos y huecos (poros) por efecto del tipo de fractura, además de hilos mas definidos en aquellas que los presentan.

En estas muestras con tratamiento térmico (fig. 6.26), fue difícil encontrar las placas de bentonita, aparte de que el porcentaje elegido no fue el más adecuado según los resultados anteriores. Observamos que la deformación por tensión actúa igual como fractura dúctil cuyos hilos se extienden como una capa en respuesta a la deformación.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

Derivado de un extenso estudio sobre las propiedades físicas del polímero biodegradable y biocompatible más importante y reconocido por la FDA, el ácido poliláctico, y a través del mejoramiento de estas mismas por tratamientos térmicos y adición de nanoarcilla, encontramos excelentes resultados para extender el campo de aplicación de PLA así como promover su uso con sus características mejoradas. En este apartado se presentan las conclusiones a los resultados obtenidos en este proyecto de investigación.

Conclusiones generales

- Se logró obtener películas de PLA sindiotáctico con 200 μm de grosor preparados por evaporación de disolvente.
- Se incorporó Bentonita de manera sencilla a la matriz de PLA en solución.
- Se determinaron las propiedades físicas del material al cabo de 7 meses de envejecimiento por almacenamiento, encontrando el decaimiento de propiedades en aproximadamente 30%.
- El tratamiento térmico potencia la cristalización del sistema, sin generar reflexiones cristalinas distintas a las α -PLA.
- Por su parte el tratamiento no isotérmico, demostró ser un medio de recristalización para PLA sindiotáctico.
- Se encontró que el tiempo medio de cristalización es menor para las muestras envejecidas, pues depende de las regiones amorfas disponibles para ser ordenadas en un proceso de cristalización, en este caso, isotérmico.
- La inclusión de bentonita, provee cambios en las propiedades mecánicas, incrementando el módulo de Young cuando se adiciona al 3% logrando la exfoliación parcial del sistema. Conforme al contenido, mejora estabilidad térmica de PLA y también, actúa como agente nucleante y lubricante en la matriz polimérica.
- Adicionar bentonita representa una alternativa al tratamiento térmico, al reducir costo y tiempo de procesamiento para modificar las propiedades físicas del material a petición.

Conclusiones específicas

De la caracterización estructural...

Con la elucidación estructural por espectroscopia se encontró:

- Mediante IR denotamos las bandas características de un poliéster, así como la presencia de un alqueno que corresponde a una escisión pirolítica por el procesado en pellet en que se obtuvo.

- Con NMR elucidamos una estructura de PLA ramificada, por la presencia de CH diastereotópicos. La tacticidad en este caso, se siguió con las propiedades térmicas, que corresponden a un sistema sindiotáctico, es decir, un sistema con sustituyentes/bloques alternados.

De la estabilidad térmica...

- La termogravimetría demostró que las muestras envejecidas exhiben la pérdida de agua a 96 °C además que degrada 20 °C por debajo de las muestras recientes en atmósfera oxidativa. Esto implica que hay reducción en el peso molecular y con ello se alcanza la degradación a menor temperatura.
- En el caso de los nanocompuestos, encontramos que bentonita actúa como captador de agua, misma que previene la degradación de PLA por hidrólisis y se ve reflejado que a mayor concentración de bentonita, más alta es la temperatura de degradación del nanocompuesto.
- En cuanto a los perfiles térmicos; denotamos que las muestras preparadas recientemente presentan menor Tg respecto de las muestras envejecidas; debido al proceso degradativo.
- El doble pico en la endoterma a 152 °C, sugiere la presencia de cadenas ligeramente diferentes y que confirman la degradación pirolítica en el procesamiento de PLA.
- Mientras que con la cristalización no-isotérmica en las especies con bentonita, se encontró que el sistema, en primera instancia no presenta cambios en la temperatura de transición vítrea; y lo más importante, que al ser un ciclo repetido, el sistema responde con una recristalización, al disminuir la entalpía de fusión a 152 °C e incrementando aquella a 120 °C conforme la tasa de enfriamiento disminuye. Aquí extraemos que el tratamiento no isotérmico induce exotermas por generación de nuevas estructuras cristalinas como se ve reflejado en el estudio de rayos X con los tratamientos isotérmicos.

Del comportamiento viscoelástico...

- Se demostró que el tratamiento de formación de película y el pretratamiento al estudio, son elementos cruciales a considerar, puesto que disminuyen las propiedades reológicas.
- Las muestras con 7 meses de envejecimiento presentaron el mayor porcentaje de deformación en el estudio de Creep-Recuperación, puesto que al tener un peso molecular reducido, son cadenas cortas las que hay en la matriz para deformar.
- Las medidas reológicas revelaron que todas las mezclas PLA-Bentonita presentan un régimen viscoelástico lineal.
- La adición de bentonita incrementó las propiedades reológicas; mejorando los módulos de almacenamiento y pérdida; además que a bajas concentraciones bentonita actúa como agente lubricante disminuyendo la viscosidad; mostrando que actúa como puente entre las cadenas poliméricas para hacerlas fluir, a tal grado que a altas concentraciones bentonita obstruye este proceso incrementando la viscosidad.
- El estudio de Creep al 1% de bentonita presentó la mayor deformación y al 5% la más baja, mismo que se fundamenta con las conclusiones de viscosidad.

De las propiedades mecánicas y dureza...

- La adición de bentonita al 3% en las muestras de septiembre, mostraron un incremento en el módulo de Young y que incluso es el único porcentaje de la serie que llega a fracturar. Demostramos que las estructuras con exfoliación hacen que las propiedades mecánicas mejoren y la razón que ocurra a este porcentaje es que no hay una saturación del sistema y es la cantidad suficiente para lograr una interacción mayor con las cadenas de PLA.
- Con los tratamientos térmicos, todas las muestras fracturaron y de manera general presentan mayor módulo mecánico y menos tenacidad. Esto representa que el tratamiento térmico potencia la cristalización del sistema.
- La dureza de PLA disminuyó un 25 % al cabo de 7 meses de almacenamiento, por efecto del proceso de degradación y pérdida de regiones amorfas a cristalizar.
- Al realizar tratamiento térmico, con ayuda de bentonita se inducen nuevas estructuras cristalinas que incrementan la dureza. La mayor dureza se consiguió al 3% de bentonita en la muestra de septiembre tratada térmicamente 1 hora a 100 °C, demostrando un incremento de la propiedad en 131%.

Del sistema cristalino y morfología...

La difracción de rayos X a ángulo grande y pequeño, permitieron identificar el tipo de estructura cristalina así como la nanoestructura respectivamente, de los materiales recientes y envejecidos, con y sin tratamiento térmico.

- Encontramos que la celda unitaria para PLA corresponde a las estructuras α -cristalinas de PLA, que constan de celdas ortorrómbicas y pseudo-ortorrómbicas.
- El mismo arreglo cristalino se presenta en los nanocompuestos, incluyendo las reflexiones cristalinas características de bentonita a 6.83 ° y 26.7 °.
- Estas reflexiones indican que la bentonita se encuentra como microcompositos y una pequeña fracción como especies intercaladas, debido al desplazamiento a ángulos menores respecto a la reflexión de bentonita original reportada.

Los patrones de SAXS permiten determinar la interacción a nivel nanoestructura de las cadenas poliméricas, encontrando una estructura cilíndrica hexagonal, dadas las relaciones en los máximos. Al 3% de bentonita, se encontró la mayor distancia periódica, lo que asegura mayor interacción intracatenaria, y por ende, la mejora de las propiedades físicas del sistema.

- Los parámetros en la cinética de cristalización de PLA a 70 °C y 85 °C se determinaron con ecuaciones de Avrami, donde se encontró que el mayor porcentaje de cristalinidad se alcanza en la muestra de septiembre a 85 °C, ya que en esta temperatura la transición de fase es avanzada como lo muestran los termogramas de DSC.
- El tiempo medio de cristalización es menor en la muestra de marzo, por la disponibilidad de regiones amorfas a cristalizar.

Con microscopía óptica se logró observar el proceso de recristalización y horneado de los materiales mediante el aumento de birrefringencia y aglomerado de cristalitas; mientras que la microscopía electrónica de barrido:

- Permite confirmar los resultados de rayos X, donde las placas de bentonita no se encuentran exfoliadas en la matriz de PLA, excepto al 3%.
- SEM permitió además determinar la morfología del material según el tipo de fractura (tensión y ruptura en nitrógeno líquido).

La bentonita como nanoreforzante, en una concentración y compatibilidad suficiente, puede interactuar por intercalación con la matriz polimérica y formar cristales (así sea por un proceso de recristalización como vimos en este trabajo de investigación), o bien puede exfoliarse y generar nuevas estructuras cristalinas. En ambos casos, esta interacción relacionada al proceso de cristalización, dará indicio de que las propiedades mecánicas, como el módulo de Young y la dureza, están mejorando.

REFERENCIAS

1. Vaia, R., Wagner D. *Materials Today*. Elsevier Ltd, 2004. P. 32-37.
2. Morales M. J. *Introducción al Desarrollo Histórico de la Industria de los Plásticos*. Revista Hules y Plásticos de México.
<http://hulesyplasticosdemexico.es.tl/PI%E1sticos.htm>
3. Stewart M. R. *History of Polymer and Plastics for Students*. Education resources of American Chemistry Council.
<http://plastics.americanchemistry.com/Education-Resources/Hands-on-Plastics.html>
4. Seymour, R. *Introducción a la química de los polímeros*. Editorial Reverté. España, 2002. P. 39-42, 45-51.
5. López, C. F. *Fundamentos de polímeros*. VI Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química, Universidad de los Andes. 2004. <http://www.saber.ula.ve/>
6. Institute of Scrap Recycling Industries, Inc. <http://www.isri.org/>
7. Auras R., Lim L., Selke S. *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. John Wiley & Sons. USA, 2010. Chapter 1.
8. Lunelli B., Lasprilla A., Martínez Guihermo. *Poly-lactic acid production from brazilian renewable feedstock for application in biomedical devices*. 6th Latin American Congress of Artificial Organs and Biomaterials (COLAOB).
9. Serna L., Rodriguez A. *Producción biotecnológica del ácido láctico: estado del arte*. Ciencia y tecnología alimentaria. 2005. Vol. 5. No. 1. P. 54-65.
10. Platt, D. *Biodegradable Polymers: Market Report*. Rapra Technology. England (2006) Chapter 6.
11. Gruber, P. and O'Brien, M. 2005. *Poly lactides "NatureWorks® PLA"*. Biopolymers Online.
12. Dutkiewicz S; Grochowska D; Tomaszewski W. *Fibers & Textiles in Eastern Europe* (2003). No. 4 (43). P. 67-70.
13. Dimitriou et al. *BMC Medicine* (2011). Vol. 9 No. 66.
14. www.invivotherapeutics.com
15. Ahmed, Jasim and Varshney, Sunil K. *International Journal of Food Properties*, 2011. 14, P. 37-58.
16. Perepelkin, K. E. *Fibre Chemistry*, 2002. Vo. 34, No. 2. P. 85-100.
17. Urayama H., Ohara H. *Simadzu Review*, 1999. 56, P. 163-168.
18. Gacén J. *Boletín Intexter* (U. P. C.), 2003. No. 124, P. 49-59.
19. Guozhong, Cao. *Nanoestructuras y nanomateriales: síntesis, propiedades y aplicaciones*, Imperial College Press, 2004.
20. Rao, C., Müller, A., Cheetham, K. *The Chemistry of Nanomaterials*. Vol. 1. Wiley-VCH. Weinheim (2004). Chapter 1.

21. Quintana, M. Hirschbein, L., Pérez, E. Nanopartículas, Principios y Aplicaciones. Revista Ciencia y Desarrollo, del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. México, 2008.
<http://www.conacyt.mx/comunicacion/revista/221/Articulos/Nanopartículas/Nano1.html>
22. Kumar, S., Krishnamoorti, R. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2010. 1, P. 37-58.
23. Park, B. *Environmental Science and Technology*, 2007. No. 24, P. 1-18.
24. Ajayan, P., Schadler, L., Braun, P. *Nanocomposite Science and Technology*. Wiley-VCH. Weinheim (2003). Chapter 2.
25. Geckeler, K., Nishide, H. *Advanced Nanomaterials*. Wiley-VCH. Weinheim (2010). Chapter 11.
26. Olad, A. *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*. Chapter 7.
<http://www.intechopen.com/books/advances-in-diverse-industrial-applications-of-nanocomposites>
27. Chrissafis, K., Bikiaris, D. *Thermochimica Acta* (2011). 523, P. 1–24.
28. Gan, Y. *Micron* (2012). Vol. 43, Issue 7, P. 782-817.
29. Pavlidou, S., Papaspyrides, C. *Progress in Polymer Science* (2008). 33, P. 1119–1198.
30. Alexandre, M., Dubois, P. *Materials Science and Engineering* (2000). 28, P. 1–63.
31. Kiliaris, P., Papaspyrides, C. *Progress in Polymer Science* (2010). 35, P. 902–958.
32. Sinha, S., Okamoto, M. *Prog. Polym. Sci.* (2003). 28, P. 1539–1641.
33. Harrats, C., Groeninckx, G. *Macromol. Rapid Commun.* (2008). 29, P. 14–26.
34. Uddin, F. *Metallurgical and materials transactions A* (2008). 39A, P. 2804-2814.
35. Karak, N. *Fundamentals of Polymers: Raw Materials to Finish Products*. PHI Learning Private Limited. New Delhi (2009). P. 230-234.
36. Xanthos, M. *Functional Fillers for Plastics*. Wiley-VCH. Weinheim (2010). Chapter 9.
37. Adamis, Z. *Bentonite, kaolin, and selected clay materials*. World Health Organization. Geneva (2005).
38. Hutchinson, M., et al. *J. Polym. Environ.* (2006). 14, P. 119-124.
39. Zhang, J., et al. *J. Phys. Chem. B* (2004). 108, P. 11514-11520.
40. Auras, R., et al. *Macromol. Biosci.* (2004). 4, P. 835-864.
41. Lunt, J. et al. *Biodegradable and Sustainable Fibers* (2005). Woodhead Publishing Ltd. Chapter 6.
42. VanKrevelen, D. *Properties of Polymers*. Elsevier Science, 3rd edition. Amsterdam (1997).
43. Tsuji, H. et al. *Macromolecules* (1991). 24, P. 5651-5656.
44. Kang, S. et al. *Polym. Prepr.* (2002). 43, P. 896-897.
45. Hartman, M. *Biopolymers from Renewable Resources*. D. H. Kaplan, Springer. Berlin (1998). P. 367-411.
46. Fambri, L. et al. *Polymer* (1997). 38, P. 79-85.
47. Ferry, J. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley. New York (1980).
48. Dorgan, J., et al. *J. Rheol.* (2005). 49, P. 607-619.
49. Barnes, H., Hutton J. *An introduction to Rheology*. Elsevier. 1993. Chapters 1 to 5.
50. Södergard, A., Stolt, M. *Prog. Polym. Sci.* (2002). 27, P. 1123-1163.
51. Perego, G., et al. *J. Appl. Polym. Sci.* (1996), 59, P. 37-43.

52. Engelberg, I., Khon, J. *Biomaterials* (1991). 12, P. 292-304.
53. Jacobsen, S., Fritz, H. *Polym. Eng. Sci.* (1999). 39, P. 1303-1310.
54. Ajioka, M., et al. *J. Polym. Environ.* (1995). 3, P. 225-234.
55. Park, S., et al. *J. Matter. Sci.* (2004). 39, P. 1113-1116.
56. Vieth, W., Eilenberg, J. *J. Appl. Polym. Sci.* (1972). 16, P. 945-954.
57. Hernández, R., et al. *Plastic Packaging: Properties, Processing, Applications and Regulations*. Hanser Gardner Publications. Ohio (2000). P. 344-345.
58. Auras, R., et al. *J. Appl. Polym. Sci.* (2004). 92, P. 1790-1803.
59. Lehermeier, H., Dorgan, J. *J. Membr. Sci.* (2001). 190, P. 243-251.
60. Drieskens, M., et al. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* (2009). 47, P. 2247–2258.
61. Sears, J., Darby, J. *The Technology of Plasticizers*. Wiley, 1st edition. New York (1982). P. 1180.
62. Jamshidian, M., et al. *Comprehensive reviews in food science and food safety* (2010). 9, P. 552-571.
- 62a. Labrecque, L. et al. *J Appl. Polym. Sci.* (1997). 66, P. 1507–1513.
- 62b. Ljungberg, N., Wesslén, B. *J. Appl. Polym. Sci.* (2002). 86, P. 1227–1234.
- 62c. Uyama, H. et al. *Polym. Preprints. Japan* (2006). 55, P. 5595.
- 62d. Li, Y., Shimizu, H. *Eur. Polym. J.* (2009). 45, P. 738–746.
- 62e. Jing, F., Hillmyer, M. *J. Am. Chem. Soc.* (2007). 130, P. 13826–13827.
- 62f. Nijenhuis, A., et al. *Polymer* (1996). 37, P. 5849–5857.
- 62g. Tsuji, H., Ikada, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* (1996). 60, P. 2367–2375.
- 62h. Sheth, M, et al. *J. Appl. Polym. Sci.* (1997). 66, P. 1495–1505.
- 62i. Wang, S. et al. *Ion Exch. Adsorp.* (2007). 23, P. 1–9.
- 62j. Kylmä, J., et al. *J. Appl. Polym. Sci.* (1997). 63, P. 1865–1872.
- 62k. Park, S. et al. *Polymer* (1998). 22, P. 1–5.
- 62l. Lu, D. et al. *Prog. Chem.* (2008). 20, P. 339–350.
- 62m. Li, H., Huneault, M. *Polymer* (2007). 48, P. 6855–6866.
- 62n. Grijpma, D., et al. *Polym. Int.* (2002). 51, P. 845–851.
63. Vargas, H. et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (2012). 1376. doi:10.1557/opl.2012.285.
64. Harrats, C., Groeninckx, G. *Macromol. Rapid Commun.* (2008). 29, 14–26.
65. Ogata, N. et al. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* (1997). 35, 389–396.
66. Sinha, S., et al. *Chem. Mater.* (2003). 15, P. 1456-1465.
67. Picard, E., et al. *Applied Clay Science* (2011). 53, P. 58–65.
68. Meng, Q., et al. *Polymer Degradation and Stability* (2012). 97, Issue 10. P. 2012-2020.
69. Lewitus, D., et al. *J. Polym. Environ.* (2006). 14, P. 171–177.
70. Najafi, N., et al. *J. Composites Science and Technology* (2012). 72, P. 608-615.
71. Feijoo, J. et al. *Journal of Material Science* (2005). 40, P. 1785-1788.
72. Carrasco, F., et al. *Chemical Engineering Journal* (2011). 178, P. 451-460.
73. Krikorian, V., Pochan, D. *J. Macromolecules* (2004). 37, P. 6480 – 6491.

74. Chang, J-H., et al. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* (2003). 41, P. 94–103.
75. Paul, M-A., et al. *Macromol. Rapid Commun.* (2003). 24, P. 561–566.
76. Seongnam, L. et al. *Journal of Applied Polymer Science* (2006). 101, P. 1664–1669.
77. Wang, B., Wan T., Zeng W. *Journal of Applied Polymer Science* (2011). 121, P. 1032–1039.
78. Nieddu, E., et al. *Reactive & Functional Polymers* (2009). 69, P. 371–379.
79. Bordes, P., et al. *Progress in Polymer Science* (2009). 34, P. 125–155.
80. Bower, D. *An introduction to polymer physics*. Cambridge University Press. USA, 2002. Chapter 2.
81. *Thermogravimetric Analysis – A beginner’s guide*. Perkin Elmer, 2010.
http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74556GDE_TGABeginnersGuide.pdf
82. Park J. *Biomaterials: An Introduction*. Springer. 3rd edition. USA, 2007.
83. *Glossary of Materials Testing*. INSTRON, España.
<http://www.instron.com.es/wa/glossary/Hardness.aspx>
84. Tweedie, C. et al. *J. Mater. Res.* (2012). 21, No. 12, P. 3029-3036.
85. Low, I., et al. *J. Appl. Polym. Sci.* (1998). 70, P. 2349–2352.
86. Barnes, H., Hutton J. *An introduction to Rheology*. Elsevier. 1993. Chapters 1 to 5.
87. Pierce, P. *Rheological Measurements*. John Wiley & Sons. New York (1982).
88. Shanbhag, S. *Analytical Rheology of Polymer Melts: State of the Art*. ISRN Materials Science, Vol. 2012
89. Baer, E. et al. *Science* (1987). 235, P. 1015–1022.
90. Murthy, N., Grubb, D. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* (2002). 40, P. 691–705.
91. Sanjeeva, N., *The Rigaku Journal* (2004). 21, No. 1, P. 15-24.
92. Alexander, L. *Wiley-Interscience*. New York (1969). P. 582.
93. Murthy, N. *Advances in X-ray Analysis*. Plenum Press, New York (1997). 39, P. 505–514.
94. Murthy, N., Barton, J. *Industrial Applications of X-ray Diffraction*. F. H. Chung and D. K. Smith, Eds. Marcel Dekker, New York (2000).
95. Buchanan, D., Miller, R. *J. Appl. Phys.* (1966). 37, P. 4003–4012.
96. Murthy, N. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* (1986). 24, P. 549–561.
97. Murthy, N., Minor, H. *Polym. Commun.* (1991). 32, P. 297–300.
98. Murthy, N. et al. *Polymer* (1995). 36, P. 3863–3873.
99. Chu, B., Hsiao, B. *Chem. Rev.* (2001). 101, P. 1727-1761.
100. Stribeck, N. *X-Ray Scattering of Soft Matter*. Springer. (2010).
101. Freifelder, D. *Técnicas de bioquímica y biología molecular*. Editorial Reverté. España (2003). P. 40-43.
102. Ibarra, F., Muñoz, O. *Seminario Ciencia de los materiales II*. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. 2001.
103. *Métodos de Análisis Minearológico, Microscopía Electrónica de Barrido*. Curso de Minearología, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Universidad Politécnica de Madrid. Actualizado en noviembre de 2008.

- <http://www.uned.es/cristamine/inicio.htm>
104. Enciclopedia Cubana. Microscopía electrónica de barrido.
<http://www.ecured.cu/index.php>
105. Romo, A. et al. *Rev. LatinAm. Metal. Mater.*, (2010). 30, No. 2.
106. McMurry, John. *Química Orgánica*. Cengage Learning, 7a edición. E.U.A (2008).
107. Fox, M., Whitesell, J. *Química Orgánica*. Alhambra Mexicana, 2a edición. México (2000).
108. Skoog, D., Holler, F., Nieman, T. *Principios de Análisis Instrumental*. Editorial Mc. Graw Hill. Quinta Edición. España (2004).
109. Silverstein R. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley. 7th edition. USA (2005).
110. Jacobsen N. *NMR Spectroscopy explained*. Wiley. USA (2007).
111. Duddeck H. *Elucidación estructural por RMN*. Springer. España (2000).
112. Nicolae, C. et al. *Engineering Letter* (2008). Vol. 16, No. 4.
113. Wang, Y. et al. *Polymer* (2008). Vol. 49, No. 5. P. 1257-1265.
114. Lan, P., Wang, W. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics* (2009). Vol. 2., No. 2. P. 137-140.
115. Soderberg, T. *Organic Chemistry With a Biological Emphasis, Volume II*. Chemistry Faculty. Paper 2.
http://digitalcommons.morris.umn.edu/chem_facpubs/2
116. Hatada, K., Kitayama, T. *NMR Spectroscopy of Polymers*. Springer. Alemania (2004). P. 74-86.
117. Lu, L., Mikos, A. *Polymer Data Handbook – Poly(lactic acid)*. Oxford University Press, Inc.(1999)
118. Fang, Q., Hanna, M. *Industrial Crops and Products* (1999). 10, P. 47–53.
119. Ahmed, J. et al. *Journal of Food Science* (2010). Vol. 75, No. 8. P. 97-108.
120. Xiao, L. et al. *Poly (Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications*. Biomedical Science, Engineering and Technology.
<http://www.intechopen.com/>
121. *Vickers Hardness Test*. Copyright Gordon England.
<http://www.gordonengland.co.uk/hardness/vickers.htm>
122. Tsuji, H. *Macromol. Biosci.* (2005). 5, P. 569–597.
123. Ikada, Y., et al., *Macromolecules* (1987). 20, P. 904.
124. Okihara, T., et al. *Macromol. Sci., -Phys.* (1991). B30, P. 119.
125. Brizzolara, D. et al. *Macromolecules* (1996). 29, P. 191.
126. Hoogsten, W., et al. *Macromolecules* (1990), 23, P. 634.
127. Sasaki, S., et al. *Macromolecules* (2003). 36, P. 8385.
128. H. Tsuji, “Polylactides”, in: *Biopolymers. Polyesters III Applications and Commercial Products*. 1st edition, Wiley-VCH. Weinheim (2002). P. 129–177.
129. Tábi et al. *eXPRESS Polymer Letters* (2010). Vol.4, No.10, P. 659–668.
130. Pan, P., Inoue, Y. *Progress in Polymer Science* (2009). 34, P. 605–640.

131. Sarasua, J-R., et al. *Macromolecules* (1998). 31, P. 3895-3905.
132. Romo, A., *Revista Mexicana de Física* (2007). Vol. 53, No. 3. P. 171-178.
133. Tsuji, H., et al. *Polymer* (2005). 46, P. 4917.
134. Flores, A., Ania, F. *Polymer* (2009). 50, P. 729–746.
135. Xiao, J., et al. *Polymer* (2002). 43, P. 3683-3690.
136. Di Lorenzo, M., Silvestre, C. *Prog. Polym. Sci.* (1999). 24, P. 917–950.
137. Vasanthan, N., et al. *J. Phys. Chem. B* (2011). 115, P. 9556 – 9563.
138. Pluta, M., et al. *European Polymer Journal* (2007). 43, P. 2819–2835.
139. Sinha, S., et al. *J. Nanosci. Nanotech.* (2003). Vol. 3, No. 6. P. 1-8.
140. Koswojo, R., et al. *Applied Clay Science* (2010). 48, P. 81–86.
141. Schnablegger, H., Singh, Y. *The SAXS Guide: Getting acquainted with the principles*, by Anton Paar. Austria (2011). 2nd edition. Chapters 1 to 5.

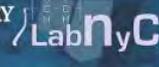
PRESENTACIONES Y PERSPECTIVAS

Una parte de ésta investigación fue sometida y aceptada al 245vo congreso de la Sociedad Americana de Química (245th ACS National Meeting & Exposition), donde se presentó en modalidad poster; en Nueva Orleans, Louisiana del 7 al 11 de abril de 2013.



245th American Chemical Society National Meeting & Exposition, New Orleans, Louisiana USA, April 7-11, 2013

BENTONITE-POLYLACTIC ACID NANOCOMPOSITES: SHEAR RHEOMETRY AND MICROSTRUCTURE BY SIMULTANEOUS WAXS/SAXS



Haydee Vargas-Villagrán^{1,2}, Bonifacio Alvarado-Tenorio¹, Angel Romo-Urbe^{1*}

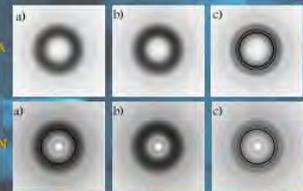
¹ Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Cuernavaca, Morelos 62210, MEXICO
² Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria D.F. 04510, MEXICO
 * Author for correspondence: aromo-urbe@fis.unam.mx

INTRODUCTION

Poly(lactic acid) (PLA) is a biodegradable and biocompatible polyester which can be produced from renewable sources, leaving behind the use of petroleum derivatives. Nowadays, PLA has been used for many applications such as textile industries, medical implants, drug delivery systems and also packing industry. While for medicine some compatibility and degradation rates are required, in packing industry serves good mechanical properties and low values of gas permeation.

PLA, because of its conformation and D-Lactic acid contents, has poor mechanical and thermal properties. Nanotechnology has become a great tool for improving thermal, mechanical and barrier properties. Using nanoparticles as an additive, which represents no significant increase in substance weight, we can achieve optimal materials for diverse applications.

The major PLA application today is in packaging (nearly 70%); the estimation for 2020 shows the increase of other applications especially in fibers and fabrics. For this reason, one of the most important analyses for processing PLA into a package is their flow study by Rheology and also, its structural arrangement.



1. Neat PLA

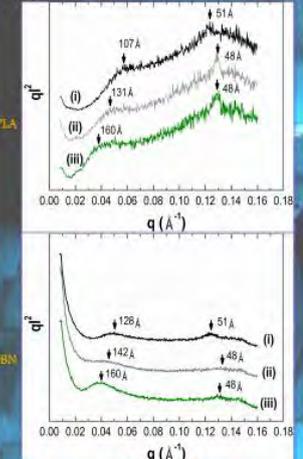
2. PLA-5%BN

Fig. 3. WAXS patterns of 1) neat poly(lactic acid) and 2) PLA-5%BN in the form: a) As-cast (no thermal history removed), b) recrystallized, and c) thermal treatment (100 °C for 60 min).

EXPERIMENTAL

Reagents and preparation. Poly(lactic acid) was kindly provided by Nature Works. Natural nanoclay Bentonite and chloroform solvent were purchased from Aldrich. All reagents were used as-received. Thin films of PLA-Bentonite nanocomposites (Fig. 1) were obtained by solvent cast + intercalating with rotatory cylinders. Bentonite was added in contents from 1 to 7 weight percent.

Characterization. Thermal transitions were determined via differential scanning calorimetry (DSC) using a DSC6000 (Perkin Elmer Co., USA). Shear rheometry was determined using a Bohlin CVO rheometer, fitted with a 25 mm parallel plates fixtures. Simultaneous WAXS/SAXS patterns were obtained using a three-pinhole collimation system, S-Max3000 (Rigaku Inc.) rotating anode generator, with Cu target. WAXS patterns were recorded using a flat-plate camera and Fuji image plates and SAXS patterns were recorded using an area detector and sample-to-detector distance of 1.1 m.



1. Neat PLA

2. PLA-5%BN

Fig. 4. SAXS traces of 1) neat poly(lactic acid) and 2) PLA-5%BN in the form: i) As-cast (no thermal history removed), ii) recrystallized, and iii) thermal treatment (100 °C for 60 min).

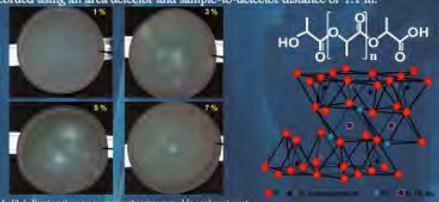
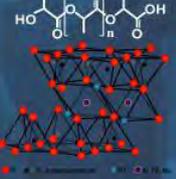


Fig. 1. PLA-Bentonite nanocomposites prepared by solvent cast.



RESULTS

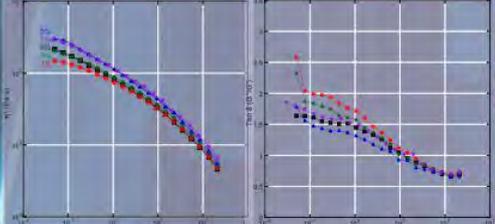


Fig. 2. Complex viscosity and $\tan \delta$ for the neat PLA and nanocomposites with bentonite.

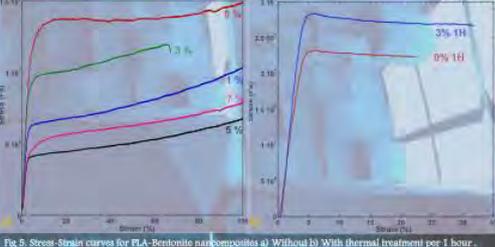


Fig. 5. Stress-strain curves for PLA-Bentonite nanocomposites a) Without b) With thermal treatment per 1 hour.

CONCLUSIONS

Solution cast films were slightly fuzzy due to PLA crystallinity. The results showed that nanoclays exhibit an exfoliated or intercalated morphology, according to the concentration added to PLA. Furthermore, Bentonite induced melt elasticity in PLA. Crystallization studies showed that Bentonite acted as a nucleating agent to PLA.

Acknowledgements

H.V.V. acknowledges the financial support of the Mexican Council for Science and Technology, CONACYT. This research was supported by CONACYT, Ciencia Básica 2011 Program (grant 168096).

Thermal Treatment Protocol

Recrystallize
0 to 180 °C
~5 min
to Room T

Thermal treatment
180 °C - 1 Hr



El uso de PLA, un polímero 100% renovable, como una alternativa rentable a los plásticos basados en productos petroquímicos, aumentará la demanda de productos agrícolas como el maíz y la remolacha azucarera, representando esto un ejemplo avanzado de tecnología sustentable. Los polímeros de ácido poliláctico se han convertido finalmente en una realidad con la construcción de plantas a escala, donde el equilibrio costo-rendimiento es tal que ha resultado útil en muchas aplicaciones de empaque, recubrimiento, fibras, películas y una gran cantidad de artículos moldeados. A medida que avanzamos en el siglo 21, una mayor utilización de los recursos renovables será uno de los principales motores de productos sustentables. La reducción del consumo de energía, generación de residuos, y la emisión de gases de efecto invernadero tendrá el mayor énfasis. El ácido poliláctico es el primer plástico en incorporar estos principios; es por ello que todo estudio con sus múltiples derivados es importante e indispensable para su potencial aplicación.

Se propone como trabajo a futuro:

- Profundizar la evolución microestructural realizando la recristalización y horneado ex-situ, procurando una muestra muy delgada y transparente a simple vista sobre el portaobjetos, para tener mayor precisión en las medidas y posteriormente seguirlos por microscopía óptica, para evaluar el crecimiento de cristales.
- Es ideal continuar el estudio de la exfoliación o intercalación del sistema mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para realizar mediciones directas sobre espacio intercapa y compararlos con lo obtenido por Difracción de Rayos X.
- De igual manera, correlacionar con el peso molecular de PLA (por Cromatografía de Permeación en Gel, GPC) respecto a las muestras con envejecimiento para elaborar un perfil propiedad-tiempo de degradación, idóneo para conocer el tiempo de vida útil del material.
- Realizar estudios de permeabilidad de gases, para completar el estudio del material potencial a la industria de embalaje.
- Explotar el estudio de cristalinidad y estructuras cristalinas de PLA sindiotáctico por difracción de rayos X a ángulo pequeño.
- Establecer la cinética de cristalización por adición de bentonita, dependiente de la cantidad añadida.
- Comparar las propiedades aquí reportadas con otros materiales convencionales de la industria de embalaje.