


Estudio de la relación estructura-propiedades-procesamiento de nanocompuestos basados en poli (ácido láctico) (PLA) y o-MMT

Study of the Structure-Properties-Processing Relationship of Nanocomposites Based on Poly (Lactic Acid) (PLA) and o-MMT

Dr.C. Julio C. Velázquez-Infante¹; MSc. Sandra Bárcenas-Martínez¹; Dr.C. Edgar Franco-Urquiza¹;
Dr.C. José Gámez-Pérez¹; Dr.C. Orlando Onofre-Santana¹; Dr.C. María Ll. MasPOCH-Rulduá¹
jcvelazquez@facing.uho.edu.cu 

¹Grupo de Investigación de Materiales y Ambiente, Universidad de Holguín, Holguín, Cuba; ²Centre Català del Plàstic, Terrassa, España; ³Dept. d'Enginyeria de Sistemes Industrials i Disseny, Universitat Jaume I de Castelló, Castelló, España

● Resumen

En este trabajo se investiga la influencia del procesado y del contenido de nanoarcilla en las propiedades mecánicas de láminas obtenidas por extrusión-calandra a partir de un grado comercial de PLA y una nanoarcilla organomodificada. El estudio de la morfología se realizó mediante Difracción de Rayos-X de Grandes Ángulos (WAXS) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), revelando el desarrollo de estructuras intercaladas, aunque también se observaron laminillas exfoliadas y partículas aglomeradas. La caracterización mecánica se realizó mediante ensayos a tracción uniaxial. Así mismo, se aplicó un tratamiento térmico a todas las láminas preparadas que permitió el estudio de los materiales en dos estados diferentes: rejuvenecido y envejecido. El comportamiento mecánico se vio afectado por el procesado solo cuando el PLA se encuentra en estado envejecido, mientras que el contenido de arcilla únicamente produce algún efecto cuando esta está presente en un 2,5 % en masa. El tratamiento de rejuvenecimiento provocó una transición frágil-dúctil, que se manifestó en un aumento significativo de la ductilidad.

Palabras clave: poli (ácido láctico) (PLA), nanoarcilla, propiedades mecánicas.

● Abstract

In this work, the effect of processing and nanoclay content on the mechanical properties of thin sheets obtained by cast sheet extrusion from a commercial grade of PLA and organomodified nanoclay has been investigated. Microstructure was studied using Transmission Electron Microscopy (TEM) and Wide Angle X-ray Scattering (WAXS), revealing the development of structures intercalated, although exfoliated clay layers and agglomerates were observed also. The mechanical properties have been assessed by uniaxial tensile tests. Finally, a deaging thermal treatment was applied to all prepared samples, in order to study the materials under two different states: relaxed (after the thermal treatment) and aged (before treatment). The tensile behaviour is affected by processing only in the case of aged PLA samples, whereas the addition of nanoclay is only significant at 2,5 % w/w. The de-aging treatment causes a change in the brittle-ductile behaviour evidenced in a significant increase in ductility.

Keywords: poly (lactic acid) (PLA), nanoclay, mechanical properties.

● Introducción

El poli (ácido láctico) (PLA) es un poliéster lineal alifático termoplástico obtenido a partir de fuentes naturales renovables /1/. Las propiedades mecánicas del PLA junto a su carácter biodegradable, lo convierten en un buen candidato para aplicaciones en sectores de gran consumo como el mercado del envase y el embalaje. Para poder utilizar el PLA en este mercado, es necesario optimizar algunas de sus propiedades, tales como la resistencia al impacto, la temperatura de distorsión bajo carga (HDT) y el efecto barrera a los gases.

Se ha descrito /2/ que mediante el refuerzo del PLA con nanoarcillas se pueden mejorar algunas de sus propiedades, debido a las dimensiones nanométricas y la extraordinariamente elevada área superficial de las laminillas de nanoarcillas dispersas en la matriz polimérica.

El mezclado en fundido es la vía más adecuada para la producción a escala industrial de compuestos de PLA reforzados con nanoarcillas. Este proceso se realiza mediante una extrusora de doble husillo debido a su elevada capacidad de mezclado dispersivo y distributivo. No obstante, a menudo se requieren varios pases de extrusión para alcanzar la intercalación y posterior exfoliación y distribución homogénea de las laminillas de nanoarcilla. Este proceso puede conducir a la degradación del PLA /3/.

Por otra parte, la baja velocidad de cristalización del PLA desde el fundido /1, 4/, provoca que, después de su procesado industrial, se encuentre en estado amorfo. En este estado experimenta envejecimiento físico /5/, fenómeno que produce un reordenamiento de las cadenas poliméricas, conocido como densificación, y que ocasiona una importante disminución del volumen libre, afectando las propiedades del material.

Se ha encontrado que el envejecimiento físico provoca el cambio de comportamiento dúctil a frágil del PLA /6/. No obstante, debido a que el envejecimiento físico no implica cambios permanentes, estos efectos pueden revertirse por medio de un tratamiento térmico desde una temperatura cercana a la temperatura de transición vítrea (T_g) /6, 7/.

El presente trabajo consiste en la preparación y caracterización de láminas de PLA y de PLA reforzado con nanoarcillas. Se estudia la influencia del procesado y del contenido de nanoarcilla en las propiedades mecánicas de estos materiales. Así mismo, se aplica un tratamiento térmico que permite el estudio de los materiales en dos estados diferentes: envejecido (antes del tratamiento) y relajado (después del tratamiento).

● Materiales y métodos

Materiales y procesamiento

En este trabajo se utilizó un grado comercial de PLA (NatureWorks, 2002D con 96 % de isómero L-láctico) y una montmorillonita organomodificada (Southern Clay Products, Cloisite 30B con un 30 % de modificador orgánico) /8, 9/. Las láminas de 0,4 mm de espesor nominal, se obtuvieron con dos procesos diferentes: extrusión mono-husillo (una etapa de procesado) y extrusión doble husillo (tres etapas de procesado). El perfil de temperaturas aplicado en ambos procesos osciló entre 145 °C en la zona de alimentación y 200 °C en la boquilla. La velocidad del husillo fue de 50 y 85 rpm en la extrusión mono-husillo y doble husillo respectivamente. A la salida de la boquilla se colocó un cabezal de extrusión de perfil plano de 10 cm (mono-husillo) y de 12 cm (doble husillo) de ancho. El calandrado de las láminas se llevó a cabo a una temperatura de los cilindros de 50 °C.

Con el proceso de extrusión mono-husillo se prepararon láminas de PLA virgen (PLA96), en una sola etapa de procesado. Las láminas de PLA reforzadas con nanoarcillas se obtuvieron con el proceso de extrusión doble husillo, llevando a cabo tres etapas de procesado: (i) preparación de un masterbatch concentrado de nanoarcilla, (ii) homogeneización del masterbatch y (iii) dilución y calandrado de las láminas. Con este procedimiento se obtuvieron láminas con concentraciones finales de nanoarcilla de un $0,5 \pm 0,1$ y un $2,4 \pm 0,1$ % en masa (C96-0.5 y C96-2.5, respectivamente). En adición, se prepararon láminas de PLA virgen con PLA reprocesado en idénticas condiciones y proporciones que las láminas de PLA reforzadas con nanoarcilla, para tener en cuenta posibles

efectos de la degradación por el procesado. Estas láminas se utilizaron como blancos de los compuestos y se denominaron *B96-0.5* y *B96-2.5*.

En todos los casos, los materiales se secaron previo a cada etapa de procesado para evitar la posible degradación por hidrólisis de la matriz polimérica. El PLA y el masterbach se secaron en un deshumidificador Piovani a una temperatura de 80 °C durante 3 h, mientras que la nanoarcilla se secó en un desecador conectado al vacío y colocado en una manta calefactora a 80 °C por espacio de 3 h.

Algunas de las láminas preparadas fueron sometidas a un tratamiento térmico (rejuvenecimiento), que consistió en un calentamiento a 60 °C durante 20 min seguido de enfriamiento rápido por inmersión en un baño de agua y hielo durante 5 min. Para diferenciar a los materiales con tratamiento de rejuvenecimiento de las láminas sin tratamiento (envejecidas), se adiciona la letra "T" a la nomenclatura previamente descrita.

Caracterización morfológica

La caracterización morfológica de los compuestos se realizó por difracción de rayos-X de grandes ángulos (WAXS) utilizando un difractómetro de rayos-X D4 Endeavor, con una radiación CuK_α , longitud de onda $\lambda = 0,154$ nm, y operando a un voltaje de 40 kV con una intensidad de 40 mA. Las muestras se radiaron a temperatura ambiente (22 ± 1 °C) en un intervalo 2θ desde 2 hasta 20°, y una velocidad de barrido de 8 s/paso. Para el cálculo de la distancia interlamina (d_{001}) se aplicó la ley de Bragg.

Esta caracterización se complementó mediante observación de cortes ultramicrotómicos en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Hitachi 800MT operado a un voltaje de 200 kV. Los cortes, de alrededor de 100 nm de espesor, se obtuvieron mediante ultramicrotomía utilizando muestras tomadas de la zona de troquelado de las probetas de tracción.

Caracterización mecánica

La caracterización mecánica se realizó mediante ensayos a tracción uniaxial, siguiendo la norma ASTM D-638, en una máquina universal de ensayos (Galdabini Sun 2500) equipada con una célula de carga de 5kN y un videoextensómetro Mintron OS-65D. Las probetas, con geometría estándar tipo IV, se troquelaron en la zona situada entre el extremo y el centro de las láminas. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (22 ± 1 °C) y a una velocidad de separación de mordazas de 10 mm/min. A partir de la curva esfuerzo vs deformación se determinaron, los valores del módulo elástico (E), la tensión de cedencia (σ_y) y la deformación a rotura (ϵ_b). Los valores que se presentan corresponden al promedio de al menos cinco ensayos válidos.

● Resultados y discusión

Caracterización morfológica

La figura 1 muestra los espectros de difracción WAXS correspondientes a la *CLOISITE 30B* y los compuestos *C96-0.5* y *C96-2.5*. Asimismo, en la tabla 1 se presenta la posición del pico de difracción (2θ) y su correspondiente distancia interlamina.

La arcilla *CLOISITE 30B* muestra un pico basal a $2\theta \sim 5,1^\circ$, lo que representa una distancia interlamina de aproximadamente 1,76 nm, que concuerda con la hoja técnica del fabricante. Por su parte, los compuestos presentaron señales distintas.

En el caso del compuesto *C96-0.5* no se aprecia claramente el pico basal, lo cual representaría (teóricamente) el desarrollo de estructuras exfoliadas. No obstante, la presencia de una señal en $2\theta \sim 5,6^\circ$ estaría indicando la presencia de partículas aglomeradas. Para el compuesto *C96-2.5* se observa un desdoblamiento del pico basal, típico en compuestos que contienen partículas intercaladas y aglomeradas, donde el pico de mayor intensidad, ubicado en $2\theta \sim 2,8^\circ$, es

característico del plano de referencia (001) y puede emplearse como indicativo de la intercalación de las cadenas del PLA en las galerías del silicato. La segunda señal, presente a $2\theta \sim 5,7^\circ$, estaría relacionada con el colapso de la *CLOISITE 30B* debido al apilamiento

ordenado de laminillas de nanoarcilla, dando origen a la formación de partículas aglomeradas. Al comparar ambos compuestos, se puede apreciar que el aumento del contenido de arcilla hasta un 2,5 % en masa no parece afectar a la distancia interlaminar.

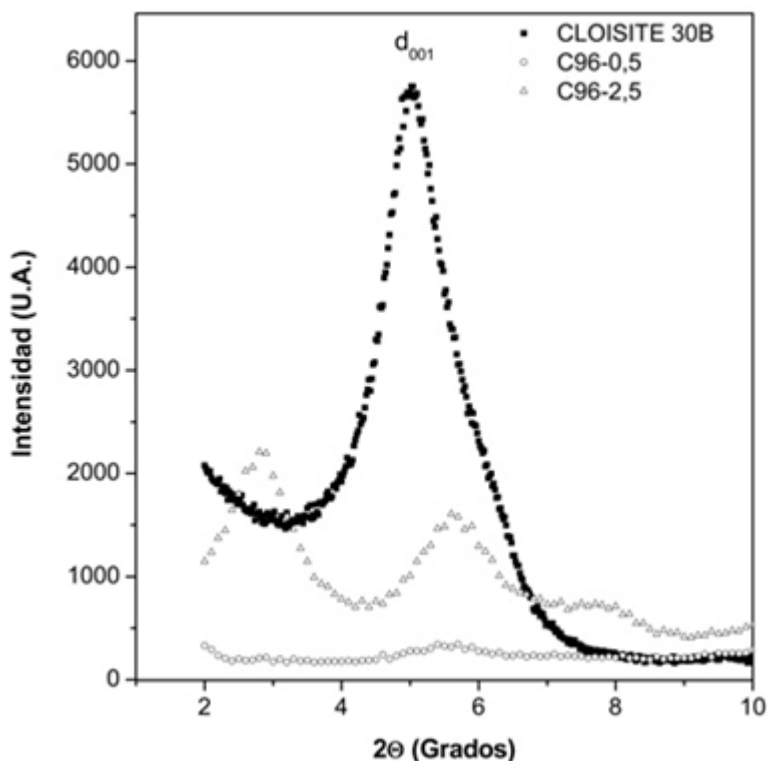


Fig.1 Difractogramas WAXS correspondientes a la *CLOISITE 30B* y los compuestos *C96-0.5* y *C96-2.5*.

TABLA 1. VALORES 2θ DE LOS PICOS DE DIFRACCIÓN, PLANO BASAL Y DISTANCIA INTERLAMINAR DEL *C96-0.5*, *C96-2.5* Y *CLOISITE 30B*

Muestra	2θ (°)	d (nm)
<i>CLOISITE 30B</i>	5,0	1,76
<i>C96-0.5</i>	2,8	3,15
	5,5	1,58
<i>C96-2.5</i>	2,8	3,15
	5,7	1,60

Para complementar este estudio y poder detectar mayores diferencias entre los dos compuestos se realizaron observaciones por TEM. La figura 2 muestra las micrografías TEM obtenidas a partir de los compuestos C96-0.5 y C96-2.5 a bajos (figuras 2a y 2b) y altos aumentos (figura 2c).

Es posible observar una distribución homogénea de las partículas de arcilla en ambos compuestos, con una cierta orientación preferencial inducida durante el procesado. A mayores aumentos (C96-2.5 en la figura 2c) se puede observar la presencia de laminillas exfoliadas junto con partículas aglomeradas, confirmando el análisis hecho a través de los difractogramas WAXS y en correspondencia con trabajos previos /10, 11/.

Caracterización mecánica

En la tabla 2 se presentan los valores encontrados del módulo de Young (E), la tensión de cedencia (σ_y) y la elongación a rotura (ϵ_b) de todos los materiales estudiados. La influencia del procesado en el PLA se evaluó mediante la comparación entre materiales sin nanoarcilla, obtenidos en las extrusoras mono y doble husillo.

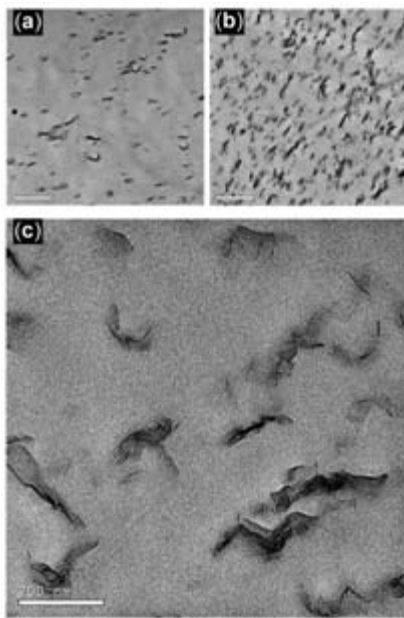


Fig. 2 Micrografías TEM: a) C96-0.5, b) C96-2.5 y c) detalle de C96-2.5.

El módulo de Young no presentó variaciones significativas, por lo que el procesado no parece influir en la rigidez del PLA. La lámina de PLA obtenida en la extrusora de doble husillo presentó mayor σ_y y ϵ_b que la procesada en la extrusora mono-husillo. Las diferencias observadas entre estos materiales, obtenidos por diferentes métodos de procesamiento, pueden estar relacionadas con el efecto de la morfología inducida durante el procesado, con diferentes niveles de orientación que explicarían estas variaciones /12/.

Se encontró que el incremento del contenido de material reprocesado en las láminas obtenidas en la extrusora de doble husillo (B96-0.5 y B96-2.5) provocó una disminución de las propiedades mecánicas. Esta disminución en las propiedades mecánicas puede estar relacionada con la mayor degradación del PLA que presenta el material reprocesado.

El efecto de la nanoarcilla en las propiedades mecánicas del PLA se estimó a partir de la comparación de cada compuesto con su respectivo blanco (C96-0.5 y B96-0.5 así como C96-2.5 y B96-2.5). De acuerdo con los resultados presentados en la tabla 2, la adición de 0,5 % de nanoarcilla no modifica el comportamiento mecánico de las láminas no tratadas térmicamente. Por otro lado, E y σ_y varían significativamente con un 2,5 % de nanoarcilla.

El incremento del módulo puede estar relacionado con el incremento de la fracción rígida del compuesto, correspondiente a las laminillas de nanoarcilla. Por otra parte, las laminillas constituyen puntos de anclaje que impiden el deslizamiento de las cadenas, resultando en una σ_y mayor. Con respecto a la deformación a rotura, ϵ_b , la adición de nanoarcilla no produjo una variación significativa teniendo en cuenta la variabilidad de esta medida, en ninguna de las dos concentraciones.

TABLA 2. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES PREPARADOS

Materiales	E (GPa)	σ_y (MPa)	ϵ_b (%)
PLA 96	3,9±0,1	65±1	14±2
PLA96-T	3,5±0,1	61±1	455±25
B96-0,5	3,8±0,1	74±1	22±3
B96-0,5T	3,4±0,1	65±2	385±8
B96-2,5	3,7±0,1	68±1	15±1
B96-2,5T	3,4±0,1	65±1	411±38
C96-0,5	3,9±0,1	74±1	14±3
C96-0,5T	3,6±0,1	65±1	386±16
C96-2,5	4,2±0,1	74±1	22±1
C96-2,5T	4,0±0,2	68±1	308±28

Para evaluar el efecto del tratamiento de rejuvenecimiento se compararon las propiedades mecánicas de cada material en los dos estados estudiados: relajado y envejecido. Los datos mostrados en la tabla 2 revelan que los materiales no tratados son más rígidos, tienen mayor resistencia y menor ductilidad.

El análisis de las probetas post-mortem (figura 3a y 3b) también arrojó diferencias entre las muestras en cuanto al mecanismo de fallo. Los materiales no tratados (figura 3a) experimentaron una cedencia sin formación de cuello y con presencia de crazes,

mientras que los rejuvenecidos (figura 3b) experimentaron un comportamiento notoriamente dúctil con cedencia por cizalladura y formación de cuello localizado. El tratamiento de rejuvenecimiento provoca un aumento del volumen libre de las cadenas poliméricas, caracterizado por un descenso de la temperatura de transición vítrea (T_g) y un aumento de la energía potencial del sistema (ΔH_{rel}). Estas variaciones facilitan la movilidad de los segmentos de cadena, lo que permite una mayor deformación local y menor aportación de energía para alcanzar la cedencia del material (menor σ_y) /7, 13/.

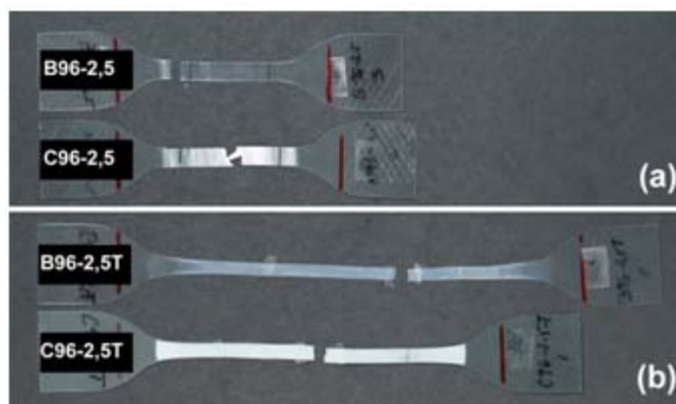


Fig. 3 Probetas de tracción postmortem: (a) sin tratamiento y (b) con tratamiento térmico.



Conclusiones

Se prepararon y caracterizaron láminas obtenidas a partir de compuestos de PLA/o-MMT mediante un proceso de extrusión doble husillo seguido de calandrado.

El estudio de la morfología mediante WAXS y TEM reveló que los compuestos estudiados tienen una estructura mayoritariamente intercalada, aunque también se observaron laminillas exfoliadas y partículas aglomeradas.

El efecto del procesado en el comportamiento mecánico del PLA solo es apreciable en las láminas envejecidas (no tratadas térmicamente), y promueve la disminución de las propiedades mecánicas por efecto de la degradación del material reprocesado.

La nanoarcilla solo produce cambios significativos en el comportamiento mecánico del PLA cuando su concentración es de un 2,5 % en masa, observando un aumento de la rigidez y la resistencia del PLA al incrementar el contenido de CLOISITE 30B. La aplicación del tratamiento de rejuvenecimiento, producto del borrado del estado de envejecimiento físico, produce una transición frágil-dúctil en los compuestos.

En la actualidad se trabaja en el estudio del comportamiento mecánico de láminas de PLA sometidas a diferentes condiciones de temperaturas y velocidades de deformación. Se prevé el desarrollo de ensayos donde se simule el proceso de termoconformado de estas láminas.

Agradecimientos

Al Ministerio de Educación y Ciencia, por la financiación del proyecto MAT2010-19721-C02-01. J. C. Velázquez-Infante agradece a la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID) la concesión de una beca predoctoral.



Bibliografía

- LI, H. B.; HUNEAULT, M. A. "Effect of Nucleation and Plasticization on the Crystallization of Poly (Lactic Acid)". *Polymer*. 2007, 48, (23), p. 6855-6866.
- RAY, S. S.; OKAMOTO, M. "Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing". *Progress In Polymer Science*. 2003, 28, (11), p. 1539-1641.
- CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O. O.; MASPOCH, M. L. "Processing of Poly(lactic acid): Characterization of Chemical Structure, Thermal Stability and Mechanical Properties". *Polymer Degradation and Stability*. 2010, 95(2), p. 116.
- MIYATA, T.; MASUKO, T. "Crystallization Behaviour of Poly(L-lactide)". *Polymer*. 1998, 39(22), p. 5515-5521.
- HUTCHINSON, J. M. "Physical Aging Of Polymers". *Progress In Polymer Science*. 1995, 20(4), p. 703-760.
- PAN, P. J.; ZHU, B.; INOUE, Y. "Enthalpy Relaxation and Embrittlement of Poly(L-lactide) During Physical Aging". *Macromolecules*. 2007, 40(26), p. 9664-9671.
- GÁMEZ PÉREZ, J., *et al.* "Fracture Behavior of Quenched Poly(lactic acid)". *Express Polymer Letters*. 2011, 5(1), p. 82-91.
- NatureWorks®, Technical Datasheet PLA2002D [en línea]. [ref. de 1 de enero de 2013]. Disponible en Web: <<http://www.natureworksllc.com>>.
- Southern Clay Products, Product Bulletin/Cloisite® [en línea]. [ref. de 1 de enero de 2013]. Disponible en Web: <<http://www.scprod.com>>.
- NASCIMENTO, L.; GAMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O. O.; VELASCO, J. I.; MASPOCH, M. L.; FRANCO-URQUIZA, E. "Effect of the Recycling and Annealing on the Mechanical and Fracture Properties of Poly(Lactic Acid)". *Journal Of Polymers And The Environment*. 2010, 18(4), p. 654-660.
- PLUTA, M.; PAUL, M. A.; ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. "Plasticized Polylactide/Clay Nanocomposites. I. The Role of Filler Content and its Surface Organo-Modification on the Physico-Chemical Properties". *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 2006, 44(2), p. 299-311.
- GÁMEZ PÉREZ, J.; MUÑOZ, P.; VELASCO, J. I.; MARTÍNEZ, A. B.; MASPOCH, M. L. "Determination of Essential Work of Fracture in EPBC Sheets Obtained by Different Transformation Processes". *Journal of Materials Science*. 2005, 40(8), p. 1967.
- GÁMEZ PÉREZ, J.; VELÁZQUEZ INFANTE, J.; FRANCO URQUIZA, E.; VELASCO, J. I.; MASPOCH, M. L. "Comportamiento a fractura de dos grados comerciales de PLA: influencia de la estructura cristalina". *Anales de Mecánica de la Fractura*. 2010, 2, p. 647.