

**TESIS DOCTORAL**

**RELACIÓ ESTRUCTURA-PROPIEDADES DE  
FILMS DE NANOCOMPUESTOS DE PLA**

**Julio Cesar Velázquez Infante**

**2012**



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA  
DE CATALUNYA  
BARCELONATECH**

# **RELACIÓ ESTRUCTURA-PROPIEDADES DE FILMS DE NANOCOMPUESTOS DE PLA**

**MEMORIA PRESENTADA POR:**

**Julio Cesar Velázquez Infante**

**en opción al grado de doctor  
por la UPC**

**TESIS DIRIGIDA POR:**

**Maria Lluïsa Maspoch Rulduà**

**y**

**José Gámez Pérez**

**Programa de doctorado: Ciència dels Materials i Enginyeria Metal lurgica**

**Tesis realizada en: Centre Català del Plastic**



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA  
DE CATALUNYA  
BARCELONATECH**

**Terrassa, Julio 2012**

**A mi esposa Mercedes,**

**A mis hijos Julio y Susuna,**

**A mis padres José y Elena y,**

**A a mis hermanos Reynaldo y Reynier.**

## ***AGRADECIMIENTOS***

---

A los profesores M<sup>a</sup> Lluïsa MasPOCH y José Gámez Péres, Directores de la presente tesis doctoral, por su ayuda invaluable para permitirme llevar a buen término esta ardua pero satisfactoria tarea.

Al profesor Ángel Tomás Pérez Rodríguez, amigo y hermano, por su guía y valiosos consejos que me han permitido alcanzar este sueño.

A la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID) por la concesión de una beca doctoral, sin la cual este trabajo no habría podido desarrollarse. En especial, a la Sra. Teresa María de Manuel Ochoa por todas las atenciones que nos presta a los becarios desde el primer día en que arribamos a esta hermosa tierra que es Catalunya.

Al profesor Antonio Martínez, por permitirme realizar mis estudios en las instalaciones del CCP y, además, por las acciones de colaboración desarrolladas entre el Centre Català del Plàstic (CCP), adscrito al departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y la Universidad de Holguín, Cuba. De igual forma, un agradecimiento al colectivo de profesores del CCP formado por Miguel Sánchez, Ignacio Velasco, Orlando Santana y David Arencón por sus aportaciones y continuo ánimo para concluir este trabajo.

A mis compañeros del CCP: Marcelo, Edgar, Vera, hoy doctores, y a Tobias, Jonathan, Jaime, Gabriel, hoy becarios, y a la Ana y la Alba, por todo su apoyo y ayuda en todo momento en este trabajo y, además, por los buenos momentos compartidos en los que han sido la familia que me ha acompañado durante mi estancia en Terrassa.

Al profesor José María Cabrera, por su incondicional ayuda desde el primer momento en que inicié los trámites para comenzar mi doctorado.

Finalmente, Agradecer a Beatriz, Eddy, Ariel, Brunilda, Bebo, Israel, Pavón, Alexis, América, profesores que me han guiado en las distintas etapas de mi vida académica hasta llegar a obtener el título de licenciatura en Química, sin el que nunca habría podido aspirar a esta etapa máxima, que es convertirse en Doctor.

## **RESUMEN**

---

El desarrollo de la presente tesis doctoral implicó la preparación de films de PLA y PLA reforzado con arcilla, así como la aplicación de diferentes tratamientos termomecánicos a los mismos. Las matrices utilizadas fueron dos grados comerciales de PLA, mientras que la arcilla elegida fue una montmorillonita comercial organomodificada (o-MMT). El mezclado de la o-MMT con el PLA se realizó mediante extrusión doble husillo. Los films se obtuvieron utilizando dos vías de procesamiento diferente: extrusión monohusillo y extrusión doble husillo, ambas seguidas de un calandrado. En los films se varió la matriz, la concentración de o-MMT y, en algunos casos, se adicionó un agente nucleante.

A los films se les aplicó un tratamiento térmico de rejuvenecimiento, lo que permitió su estudio en dos estados diferentes: rejuvenecido y envejecido. El comportamiento de los films durante y después de un proceso de termoconformado se estudió mediante: (i) ensayos de tracción a elevada temperatura y diferentes velocidades de deformación y (ii) orientación uniaxial de muestras de los materiales y su posterior caracterización.

La caracterización de los films incluyó: (i) análisis de la morfología de los nanocompuestos (ii) análisis de imágenes (iii) determinación del tamaño molecular de la matriz de PLA, (iv) análisis del comportamiento térmico (v) determinación de las propiedades mecánicas a tracción y (vi) determinación de los parámetros a fractura mediante la aplicación de la técnica de EWF.

El análisis morfológico reveló que los nanocompuestos presentaron estructuras intercaladas, aunque también se observaron laminillas exfoliadas y partículas aglomeradas. La observación por microscopia FIB-SEM demostró que durante el proceso de extrusión-calandrado se generó una morfología anisotrópica, lo que se evidenció en el comportamiento mecánico y a fractura de los films de PLA/o-MMT.

El procesado provocó una disminución de la masa molecular promedio en peso ( $\bar{M}_w$ ) de la matriz de PLA en todos los films preparados. Sin embargo, ésta reducción de  $\bar{M}_w$  fue mucho más

significativa en los films de nanocompuesto que en los films de PLA y se incrementa al aumentar el contenido de arcilla.

Por su parte, el tratamiento de rejuvenecimiento provocó una transición frágil-dúctil que permitió la aplicación de la técnica de EWF, pudiendo relacionar los parámetros obtenidos con la caracterización térmica, mecánica y morfológica.

Los parámetros mecánicos determinados a tracción se vieron afectados sólo cuando el contenido de arcilla fue de 2.5 % en peso. No obstante, la simple presencia de arcilla provocó cambios en los mecanismos de deformación, evidenciado por la aparición de un fenómeno de emblanquecimiento por tensión debido a la formación de microdefectos causados por la descohesión de la o-MMT.

La tenacidad de fractura del PLA aumentó con el tratamiento térmico de rejuvenecimiento. La adición de o-MMT aumentó la tenacidad de los films envejecidos, debido a que promueve el desarrollo de mecanismos de disipación de energía tales como la descohesión y el crecimiento de microvacíos. Este incremento de la tenacidad de fractura queda enmascarado en los films rejuvenecidos por la elevada tenacidad de la matriz.

Finalmente, los ensayos de tracción uniaxial desarrollados a elevada temperatura y diferentes velocidades de separación de mordazas provocaron la aparición de una fase mesomórfica en la matriz de PLA que fue identificada por WAXS y FT-IR. La caracterización de muestras previamente orientadas desveló la influencia del proceso de termoconformado en el comportamiento mecánico y termo dinamomecánico, pudiendo relacionar estas variaciones con la morfología inducida por el estiramiento. Estos resultados, permitieron establecer las condiciones matriz-aditivos-procesamiento óptimas para la fabricación de productos de PLA mediante termoconformado, estables a solicitaciones termomecánicas.

## ***ABSTRACT***

---

The development of the present Ph.D. thesis implied the preparation of PLA and nanoclay reinforced PLA films as well as the application of different thermo-mechanical treatments. Two commercial grade PLA matrices were used, and a commercial grade of organomodified montmorillonite clay (o-MMT) was chosen. The mixing of the o-MMT and the PLA was performed using a twin-screw extruder. Films were obtained using two different processing methods: single-screw extrusion and twin-screw extrusion followed by a calendaring process. In the films, different PLA matrices were used as well as several o-MMT concentrations. In some cases a nucleating agent was added.

A de-aging thermal treatment was applied to the films, allowing its study in two different states: de-aged and aged. The film's behavior was studied during and after thermoforming process using: (i) tensile tests at high temperatures and different deformation speeds, and (ii) sample uniaxial orientation of the material and its later characterization.

Film characterization included: (i) nanocomposites' morphological analysis (ii) image analysis (iii) molecular size determination of the matrix (iv) thermal behavior analysis (v) mechanical properties determination in tensile mode, and (vi) fracture parameters determination using the EWF technique.

Morphological analysis revealed that the nanocomposites presented intercalated structures, although exfoliated laminates and agglomerated particles were observed. FIB-SEM showed that the extrusion-calendaring process generated an anisotropic morphology, which became evident in the PLA/o-MMT films' mechanical and fracture behavior.

The processing reduced the average molecular weight in the matrices of all the prepared films. Nevertheless, this reduction was more significant in the nanocomposite films than in neat PLA films, and increased with the clay content increase.



On the other hand, the de-aging treatment promoted a fragile-ductile transition, which allowed the application of the EWF technique, enabling to correlate the parameters obtained with the thermal, mechanical and morphological characterization.

Mechanical parameters in tensile mode were affected with 2.5 wt % clay content. Nevertheless, the presence of clay produced changes in the deformation mechanism, evidenced by a stress-whitening phenomenon due to the formation of micro defects as a product of o-MMT de-cohesion.

The PLA fracture toughness increased with the thermal de-aging treatment. The addition of o-MMT increased the toughness of the aged films, due to the development of energy dissipation mechanisms such as de-cohesion and micro-void growth. This fracture toughness increase is “masked” in the de-aged films due to the elevated fracture toughness of the matrix.

Finally, uniaxial tensile tests performed at high temperatures and different crosshead speeds produced a mesomorphic phase in the PLA matrix, identified with WAXS and FT-IR. The characterization of previously oriented samples revealed the influence of the thermoforming process on the mechanical and thermo-mechanical behavior, relating these variations with the induced morphology by stretching. These results allowed establishing the optimal matrix-additive-processing conditions for the fabrication of thermo-mechanical resistant PLA products through thermoforming.

## **RESUM**

---

El desenvolupament d'aquesta tesis doctoral va implicar la preparació de films de PLA i PLA reforçat amb argila, així com l'aplicació de diferents tractaments termomecànics. Les matrius utilitzades van ser dos graus comercials de PLA, mentre que l'argila triada va ser una montmorillonita comercial organomodificada (o-MMT). La mescla de l'o-MMT amb el PLA es va realitzar mitjançant l'extrusió doble-fus. Els films es van obtenir utilitzant dues vies de processament diferents: extrusió mono-fus i extrusió doble-fus, totes dues seguides d'un calandratge. En els films es va variar la matriu, la concentració d'o-MMT i, en alguns casos, es va adherir un agent nucleat.

Als films se'ls hi va aplicar un tractament tèrmic de rejuveniment, fet que va permetre el seu estudi en dos estats diferents: rejuveniment i envelliment. El comportament dels films durant i després d'un procés de termoconformat es va estudiar mitjançant: (i) assajos de tracció a elevada temperatura i diferents velocitats de deformació i (ii) orientació uniaxial de mostres dels materials i la seva posterior caracterització.

La caracterització dels films va incloure: (i) anàlisi de la morfologia dels nanocompostos (ii) anàlisi d'imatges (iii) determinació de la mida molecular de la matriu de PLA, (iv) anàlisi del comportament tèrmic (v) determinació de les propietats mecàniques a tracció i (vi) determinació dels paràmetres a fractura mitjançant l'aplicació de la tècnica d'EFW.

L'anàlisi morfològica va revelar que els nanocompostos presentaven estructures intercalades, encara que també s'observaren làmines petites exfoliades i partícules aglomerades. L'observació per microscopia FIB-SEM va demostrar que durant el procés d'extrusió-calandratge es va generar una morfologia anisotròpica, el que es va evidenciar en el comportament mecànic i a fractura dels films de PLA/o-MMT.

El processat va provocar una disminució de la massa molecular a promig en pes ( $\overline{M}_w$ ) de la matriu de PLA de tots els films preparats. No obstant això, aquesta reducció d' $\overline{M}_w$  va ser molt més significativa en els films de nanocompost que en els films de PLA, i s'incrementa a l'augmentar el contingut d'argila.

Per la seva banda, el tractament de rejuveniment va provocar una transició fràgil-dúctil que va permetre l'aplicació de la tècnica d'EFW, podent relacionar els paràmetres obtinguts amb la caracterització tèrmica, mecànica i morfològica.

Els paràmetres mecànics determinats a tracció es van veure afectats només quan el contingut d'argila va ser de 2,5% en pes. No obstant, la simple presència d'argila va provocar canvis en els mecanismes de deformació, evidenciat per l'aparició d'un fenomen d'emblanquiment per tensió degut a la formació de microdefectes causats per la descohesió de l'o-MMT.

La tenacitat de fractura del PLA va augmentar amb el tractament tèrmic de rejuveniment. L'adició d'o-MMT va fer augmentar la tenacitat dels films envellits, degut a que promou el desenvolupament de mecanismes de dissipació d'energia com ara la descohesió i el creixement de micro-buits. Aquest increment de la tenacitat de fractura queda emmascarat en els films rejuvenits per l'elevada tenacitat de la matriu.

Finalment, els assajos de tracció uniaxial desenvolupats a elevada temperatura i diferents velocitats de separació de mordasses, van provocar l'aparició d'una fase mesomòrfica en la matriu del PLA que va ser identificada per WAXS i FT-IR. La caracterització de mostres prèviament orientades va desvelar la influència del procés de termoconformat en el comportament mecànic i termo dinamomecànic, podent relacionar aquestes variacions amb la morfologia induïda per l'estirament. Aquests resultats, van permetre establir les condicions matriu-aditiu-processament òptimes per a la fabricació de productes de PLA mitjançant termoconformat, estables a sol·licitacions termomecàniques.



## **ABREVIATURA**

---

### LATINA

<i>an</i>	Masterbach nucleante SUKANO® PLA na S516
C30B	Arcilla o-MMT Closite® 30B
D	Enantiómero Ácido D-Láctico
$d_{001}$	Distancia enterlaminar
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EPFM	Mecánica de la fractura elasto-plástica
EPR	Resinas epoxídicas
ESIS	European structural integrity society
EWf	Trabajo esencial de fractura
FPZ	Zona de proceso de fractura
FT-IR	Espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier
$G$	Tasa de liberación de energía
$G_{IC}$	Tasa crítica de liberación de energía
$k$	Constante que representa el exceso de volumen libre
$K$	Factor de intensidad de tensiones
$K_{IC}$	Factor crítico de intensidad de tensiones
$\ell$	Longitud de ligamento
L	Enantiómero Ácido L-Láctico
LEFM	Mecánica de la fractura elástico-lineal
MMT	Montmorillonita
$M_w$	Peso molecular promedio en peso
o-MMT	Montmorillonita organomodificada
OPZ	Zona plástica exterior
PA	Poliamida
PCL	Policaprolactama
PDLA	Poli (ácido D-láctico)
PET	Polietilentereftalato
PHA	Polihidroxialacanoato
PHB	Polihidroxibutirato

PLA	Poli (ácido láctico)
PLLA	Poli (ácido L-láctico)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PYFM	Mecánica de la fractura post cedencia
$t$	Espesor de la probeta DDENT
$T_e$	Temperatura de envejecimiento
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
$T_g$	Temperatura de transición vítrea
$T_g^\infty$	Temperatura de transición vítrea a peso molecular infinito
$T_m$	Temperatura de fusión
$T_\beta$	Temperatura de la primera transición secundaria
u.a.	Unidades arbitrarias
$W$	Ancho de la probeta DDENT
WAXS	Difracción de rayos X a grandes ángulos
$W_e$	Trabajo esencial de fractura
$w_e$	Trabajo esencial específico de fractura
$W_f$	Trabajo total de fractura
$W_p$	Trabajo no esencial o plástico de fractura
$W_p$	Trabajo no esencial o plástico específico de fractura
$W_s$	Trabajo realizado para crear dos nuevas superficies

## GRIEGA

$s$	Factor de forma del area deformada plasticamente en las probetas DDENT
$sw_p$	Término plástico
$\Delta H_{CC}$	Entalpia de cristalización
$\Delta H_m$	Entalpia de fusión
$\Delta H_m^0$	Valor teórico de la entalpía de fusión de un PLA 100% cristalino
$\Delta H_{rel}$	Entalpía de relajación
$v_b$	Deformación a rotura
$\lambda$	Longitud de onda
$\theta$	Ángulo incidente
$\tau_b$	Tensión a rotura
$\tau_{max}$	Tensión máxima de cedencia
$\tau_{net}$	Tensión neta en la sección del ligamento
$\sigma_y$	Tensión de cedencia





# ÍNDICE

---

	<i>Página</i>
RESUMEN	
ABREVIATURA.....	vii
ÍNDICE.....	xi
<b>Capítulo 1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1. <i>Objetivo general del trabajo.....</i>	5
1.2. <i>Objetivos específicos del trabajo.....</i>	5
1.3. <i>Estructura de la tesis.....</i>	6
<b>Capítulo 2. ESTADO GENERAL DEL ARTE.....</b>	<b>9</b>
2.1. <i>Nanocompuestos de matriz polimérica.....</i>	9
2.1.1. <i>Estructura de los nanocompuestos de silicatos laminares.....</i>	11
2.1.2. <i>Métodos de obtención de nanocompuestos de silicatos laminares.....</i>	13
2.1.3. <i>Caracterización estructural de los nanocompuestos de silicatos laminares.....</i>	15
2.2. <i>Poli (ácido láctico) (PLA).....</i>	17
2.2.1. <i>Polimerización.....</i>	18
2.2.2. <i>PLA en estado amorfo.....</i>	22
2.2.3. <i>PLA en estado cristalino.....</i>	24
2.2.4. <i>Degradación térmica del PLA.....</i>	30
2.3. <i>Montmorillonita.....</i>	31
2.4. <i>Termoconformado.....</i>	32
2.5. <i>Comportamiento a fractura.....</i>	35
2.5.1. <i>Mecanismos de deformación en polímeros.....</i>	35
2.5.2. <i>Modos de fractura.....</i>	37
2.5.3. <i>Mecánica de la fractura.....</i>	38
2.5.4. <i>Trabajo esencial de fractura (EWF).....</i>	41
<b>Capítulo 3. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>45</b>
3.1. <i>Materiales.....</i>	46
3.1.1. <i>PLA.....</i>	46
3.1.2. <i>Montmorillonita.....</i>	46
3.1.3. <i>Agente nucleante.....</i>	47
3.1.4. <i>Preparación de masterbatches concentrados de Cloisite 30B.....</i>	47
3.2. <i>Métodos de preparación de los films.....</i>	49
3.2.1. <i>Preparación de films de PLA.....</i>	50
3.2.2. <i>Preparación de los films de PLA/o-MMT.....</i>	51

3.2.3. <i>Nomenclatura utilizada para denominar los distintos films preparados..</i>	52
3.3. <i>Tratamientos termo-mecánicos aplicados a los films.....</i>	52
3.3.1. <i>Tratamiento térmico de rejuvenecimiento.....</i>	52
3.3.2. <i>Simulación de un proceso de termoconformado.....</i>	54
3.4. <i>Técnicas experimentales de caracterización.....</i>	56
3.4.1. <i>Determinación del tamaño molecular.....</i>	56
3.4.2. <i>Determinación del contenido de nanoarcilla.....</i>	57
3.4.3. <i>Caracterización morfológica.....</i>	58
<i>Difracción de rayos X a grandes ángulos (WAXS).....</i>	58
<i>Espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FT-IR).....</i>	59
3.4.4. <i>Caracterización estructural.....</i>	60
<i>Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....</i>	60
<i>Microscopia FIB-SEM.....</i>	62
3.4.5. <i>Caracterización térmica.....</i>	63
<i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....</i>	63
<i>Análisis termo dinámomecánico (DMTA).....</i>	64
3.4.6. <i>Caracterización mecánica.....</i>	65
<i>Modelos para la predicción de propiedades mecánicas de materiales compuestos.....</i>	66
3.4.7. <i>Caracterización a fractura.....</i>	67
3.4.8. <i>Fractografía.....</i>	70
<b>Capítulo 4. PLA: EXTRUSIÓN MONOHUSILLO.....</b>	<b>71</b>
4.1. <i>Caracterización estructural.....</i>	71
4.2. <i>Caracterización térmica.....</i>	72
4.3. <i>Caracterización Mecánica.....</i>	77
4.4. <i>Caracterización a Fractura.....</i>	82
4.4.1. <i>Comprobación del cumplimiento de los requerimientos básicos del método de EWF.....</i>	82
4.4.2. <i>Trabajo esencial de fractura (EWF).....</i>	85
4.5. <i>Simulación de un proceso de termoconformado de los films de PLA.....</i>	89
4.5.1. <i>Ensayos de tracción uniaxial a diferentes temperaturas y velocidades de separación de mordazas.....</i>	89
<i>Influencia de la temperatura en el comportamiento mecánico.....</i>	89
<i>Efecto de la velocidad de deformación en el comportamiento mecánico a alta temperatura.....</i>	91
<i>Efecto de la velocidad de deformación en el comportamiento térmico y en la estructura cristalina.....</i>	93

4.5.2.	<i>Comportamiento mecánico de los films orientados uniaxialmente.....</i>	98
	<i>Influencia del proceso de termoconformado en las propiedades mecánicas.....</i>	98
	<i>Influencia del proceso de termoconformado en las propiedades dinamo mecánicas.....</i>	101
4.6.	<i>Conclusiones del capítulo.....</i>	104
<b>Capítulo 5.</b>	<b>PLA Y COMPUESTOS PLA/o-MMT: EXTRUSIÓN DOBLE HUSILLO.....</b>	<b>107</b>
5.1.	<i>Caracterización estructural, morfológica y térmica de los los films de PLA/o-MMT.....</i>	108
5.1.1.	<i>Caracterización estructural.....</i>	108
5.1.2.	<i>Caracterización morfológica.....</i>	110
5.1.3.	<i>Caracterización térmica.....</i>	117
5.2.	<i>Caracterización Mecánica.....</i>	123
5.3.	<i>Caracterización a Fractura.....</i>	136
5.3.1.	<i>Estudio de las curvas fuerza normalizada-desplazamiento.....</i>	136
	<i>Influencia del procesado.....</i>	137
	<i>Influencia del tratamiento de rejuvenecimiento.....</i>	138
	<i>Influencia del contenido de o-MMT.....</i>	138
	<i>Influencia de la orientación.....</i>	139
	<i>Influencia del grado de PLA.....</i>	140
5.3.2.	<i>Parámetros de fractura.....</i>	142
	<i>Materiales envejecidos.....</i>	146
	<i>Materiales rejuvenecidos.....</i>	149
5.3.3.	<i>Fractografía.....</i>	152
	<i>Materiales envejecidos.....</i>	153
	<i>Materiales rejuvenecidos.....</i>	158
5.4.	<i>Termoconformado.....</i>	161
5.4.1	<i>Comportamiento mecánico a elevada temperatura y diferentes velocidades de deformación.....</i>	161
	<i>Efecto del contenido de arcilla en el comportamiento mecánico a elevada temperatura.....</i>	161
	<i>Efecto de la velocidad de deformación en el comportamiento mecánico de los films a elevada temperatura.....</i>	163
	<i>Efecto de la arcilla y de la velocidad de deformación en el comportamiento térmico y en la estructura cristalina.....</i>	167
5.4.2.	<i>Comportamiento mecánico de los films orientados uniaxialmente.....</i>	171

<i>Influencia de la orientación en el comportamiento mecánico de los films</i> .....	172
<i>Influencia del proceso de termoconformado en las propiedades dinamo-mecánicas</i> .....	176
5.5. <i>Conclusiones del capítulo</i> .....	181
<b>Capítulo 6. CONCLUSIONES GENERALES</b> .....	185
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	189

### Introducción

En Europa, durante el año 2010 se consumieron 57 millones de toneladas de plásticos, de los cuales un 39 % se utilizó para fabricar envases y embalajes [1]. La mayoría de estos materiales se obtiene del petróleo, un recurso no renovable limitado, cuyo precio sobrepasa los 100 euros el barril. Estos objetos, debido a su corta vida de servicio (normalmente inferior a un año desde su manufactura) [2], pasan rápidamente a formar parte de la corriente de desechos sólidos. La revalorización de los desechos plásticos en Europa durante ese mismo período, es decir el reciclado y la recuperación de energía, fue de tan solo un 58 % [3]. Consecuentemente, alrededor de 24 millones de toneladas de residuos plásticos quedaron sin reciclar lo que, unido a su baja velocidad de descomposición, conduce a su acumulación [4]. Este problema se agudiza cada vez más, ya que la producción mundial de plásticos exhibe una tendencia al crecimiento sostenida de un 5 % por año. Estas razones, hacen necesario buscar alternativas que reduzcan la dependencia del petróleo y eviten la acumulación de desechos plásticos. Una posible alternativa es la sustitución de los plásticos derivados del petróleo por bioplásticos [5].

El término bioplástico engloba aquellos plásticos que supongan una mejoría para el medio ambiente, ya sea porque se obtienen a partir de fuentes renovables, porque sean biodegradables o ambos [6]. Biobasado significa que los precursores del bioplástico provienen de fuentes naturales renovables. Por su parte, biodegradable significa que el bioplástico experimenta biodegradación (compostaje), proceso mediante el cual, por acción de microorganismos, las macromoléculas se transforman en compuestos de bajo peso molecular ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ , etc) [7]. Los productos de la biodegradación pueden ser re-absorbidos por la naturaleza, con lo que se cierra el ciclo de vida del bioplástico. Por tanto, queda claro que los mayores beneficios se alcanzarán con aquellos bioplásticos que sean biobasados y biodegradables.

Dentro del grupo de los bioplásticos, derivados de fuentes renovables y biodegradables, se encuentran los materiales derivados del almidón y de la celulosa, el poli (ácido láctico) (PLA), el polihidroxialacanoato (PHA) y polihidroxibutirato (PHB). Entre estos, el PLA es el material que ha despertado un mayor interés debido a que: (i) el monómero ácido láctico se obtiene de fuentes agrícolas renovables de bajo coste (sacarosa y almidón), (ii) puede procesarse fácilmente en el equipamiento de transformación de plásticos de uso general, (iii) es reciclable o bien puede descomponerse mediante compostaje sin necesidad de ser separado de la materia orgánica [8-10] y (iv) posee un rango de propiedades mecánicas, comparables a las del poliestireno atáctico, cuando se encuentra en estado amorfo, y a las del polietilentereftalato (PET) cuando se encuentra en estado semicristalino. Estas características lo convierten en un buen candidato para la sustitución parcial de algunos termoplásticos derivados de la petroquímica que se emplean actualmente en el sector del envase y el embalaje [2]. No obstante, existen dos inconvenientes que, hasta hoy día, limitan la generalización del uso del PLA en sectores de gran consumo como el mercado del envase y embalaje: (i) una baja temperatura de servicio y (ii) una elevada fragilidad [11, 12]. Por lo que se requieren de investigaciones que arrojen posibles soluciones a estas limitaciones.

El PLA es un material que presenta una baja velocidad de cristalización desde el fundido, por lo que suele encontrarse en estado amorfo después del procesado. En este estado, la temperatura máxima a la que el PLA conserva sus propiedades mecánicas está determinada por su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), localizada aproximadamente a 56 °C. Una alternativa para solucionar este inconveniente, es a través del incremento del grado de cristalinidad del PLA, lo que puede lograrse mediante la adición de un agente nucleante. A temperaturas por encima de la  $T_g$ , las cristalitas actúan como puntos de anclaje que restringen la deformación de la fase amorfa, conduciendo a un incremento de la rigidez del PLA. Por su parte, la adición de un agente nucleante disminuye la barrera de energía libre superficial requerida para que ocurra la nucleación e incrementa la densidad de núcleos cristalinos, permitiendo que la cristalización tenga lugar a mayores temperaturas y requiera de un menor tiempo.

Una segunda vía para mejorar las propiedades del PLA es mediante el refuerzo con silicatos laminares, como por ejemplo las arcillas catiónicas [13-15]. Las arcillas presentan una estructura de múltiples láminas apiladas, regularmente separadas por espacios llamados galerías. Las láminas de arcilla, cuyas dimensiones se encuentran en la escala nanométrica (aproximadamente 1 nm de espesor y 100 a 800 nm nanómetros de longitud), poseen una elevada esbeltez, lo que propicia un elevado contacto superficial lámina/polímero, obteniéndose considerables mejoras en propiedades en comparación con las matrices o con compuestos convencionales [16]. Entre las mejoras en propiedades reportadas en la literatura se destacan: el incremento del módulo y de la resistencia mecánica, el aumento de la temperatura máxima de servicio y la disminución de la permeabilidad a los gases [13, 16-19]. No obstante, es oportuno resaltar que para lograr estas ventajas es necesario exfoliar completamente las láminas de arcilla y dispersarlas uniformemente dentro de la matriz polimérica [20]. Para facilitar la completa exfoliación, se realiza la modificación superficial de las arcillas con iones orgánicos con el doble propósito de expandir las galerías y aumentar la compatibilidad polímero/arcilla.

La exfoliación de las laminillas se consigue por medio de una intercalación extensiva del polímero dentro de las galerías de silicato. La intercalación de las cadenas polímero en las galerías de silicato, generalmente, se realiza mediante uno de los siguientes métodos: (i) inserción de monómeros en las galerías y su posterior polimerización (polimerización *in situ*) ó, (ii) inserción directa en las galerías de las cadenas del polímero desde una solución o desde el fundido. La inserción desde el fundido es el método que aporta mayores ventajas para la producción a escala industrial de nanocompuestos. Este método resulta fácilmente escalable y, además, constituye un método respetuoso con el medio ambiente debido a que no se necesitan disolventes orgánicos ni reactivos químicos. No obstante, la mayoría de los nanocompuestos estudiados por otros autores hasta la fecha se han desarrollado a escala de laboratorio, por lo que el uso de estos nuevos materiales en de aplicaciones finales aún está en desarrollo. Por estas razones, es necesario desarrollar producciones de nanocompuestos de PLA a escala de planta piloto como base para su ampliación a nivel industrial.

Con este propósito, en el Centre Català del Plàstic (CCP) se ha desarrollado el proyecto de investigación titulado: “Preparación y caracterización de nanocompuestos de PLA con arcillas para la fabricación de envases biodegradables resistentes a temperaturas elevadas”, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MAT2007-62450). Este proyecto, además, contó con el apoyo de dos importantes empresas líderes dentro del sector del envase y embalaje: EDV Coex, SL (productora de envases rígidos barrera para la industria de la alimentación con más de 30 años de experiencia) y Nupik Internacional, S.L. (fabricante de vajilla monouso, comercializadora de productos desechables, higiénicos, funcionales y de alta calidad) quienes manifestaron tener un especial interés en los resultados derivados del mismo.

La presente tesis doctoral se enmarca dentro del proyecto de investigación MAT2007-62450 y complementa los estudios realizados en el CCP sobre procesamiento [21, 22], degradación [23, 24] y reciclabilidad de los nanocompuestos de PLA [25]. En este trabajo, como matriz, se usan dos grados de PLA, comercializados por la firma Natureworks ®, con un tamaño molecular similar pero diferente composición estructural [26, 27]. Como refuerzo, se usa una arcilla del tipo montmorillonita organomodificada, comercializada por la firma Southern Clay Products, elegida por su mayor grado de compatibilidad con el PLA [14, 28]. Los materiales preparados se han diseñado con miras a su futura aplicación en la producción de envases y embalaje.

El uso de un material en aplicaciones para envase y embalaje requiere conocer su comportamiento a fractura. Los trabajos sobre PLA donde se analiza el comportamiento a fractura son escasos y, además, lo hacen sobre probetas de 3 a 6 mm de espesor aplicando la mecánica de la fractura elástico-lineal (LEFM) [29]. Los resultados obtenidos en estos estudios, si bien han arrojado luz sobre el comportamiento a fractura del PLA y de los nanocompuestos con base PLA, no son extrapolables a los films donde el cambio del estado tensional de deformación plana a tensión plana inhabilita el empleo de la LEFM [30].



Por último, cabe destacar que el termoconformado es el método de transformación comúnmente utilizado para la fabricación de envases plásticos que no posean formas muy complejas, ya que permite obtener piezas de forma rápida y económica [28]. La geometría final de la pieza se logra al colocar un film o lámina de un material, previamente reblandecido, dentro o alrededor de un molde mediante estiramiento, por lo que se requiere de la aplicación combinada de temperatura y esfuerzos mecánicos. Durante el termoconformado, el polímero adquiere diferentes grados de orientación, por lo que el fenómeno de cristalización inducida por deformación puede ocurrir, viéndose afectadas sus propiedades finales [31, 32]. Por tanto, el conocimiento del comportamiento del material durante y después de la deformación resulta clave para el proceso termoconformado.

## **1.1 Objetivo general del trabajo**

La presente investigación se centra en el desarrollo a escala de planta piloto de nanocompuestos de PLA y una montmorillonita organomodificada, utilizando el método de intercalación desde el fundido, mediante una extrusora doble husillo y la obtención de los correspondientes films mediante un proceso de extrusión calandra. En particular, se estudia la relación procesado-estructura-propiedades de los films de nanocompuestos. Además, se realiza la simulación de un proceso de termoconformado y se estudia el comportamiento de los films durante y después del termoconformado.

## **1.2 Objetivo específicos**

En este trabajo se persiguen los siguientes objetivos específicos:

- Obtención de films de PLA y PLA reforzado con Cloisite 30B, utilizando dos grados comerciales de PLA mediante extrusión doble husillo.
- Caracterización térmica y mecánica de los films de PLA, analizando la influencia de: (i) la aplicación de un tratamiento térmico de rejuvenecimiento, (ii) la proporción de enantiómero L-láctico y (iii) la adición de un agente nucleante.

- Caracterización morfológica, térmica y mecánica de los films de nanocompuesto, analizando la influencia de: (i) la aplicación de un tratamiento térmico de rejuvenecimiento, (ii) el procesado y (iii) el contenido de Cloisite 30B.
- Caracterización a fractura de todos los films preparados mediante la técnica del trabajo esencial de fractura (EWF), analizando la influencia de: (i) la aplicación de un tratamiento térmico de rejuvenecimiento, (ii) la proporción de enantiómero L-láctico, (iii) la adición de un agente nucleante, (iv) el procesado, (v) el contenido de Cloisite 30B y (vi) la orientación
- Estudiar el comportamiento de los films durante la simulación de un proceso de termoconformado, desarrollado mediante ensayos de tracción uniaxial a elevada temperatura y diferentes velocidades de separación de mordazas, analizando la influencia de: (i) la velocidad de deformación, (ii) el contenido de enantiómero L-láctico, (iii) la adición de un agente nucleante y (iv) el contenido de Cloisite 30 B.
- Caracterización mecánica y termo dinamomecánica de muestras termoconformadas, analizando la influencia de: (i) la orientación, (ii) la proporción de enantiómero L-láctico, (iii) la adición de un agente nucleante y (iv) el contenido de Cloisite 30 B.

### **1.3 Estructura de la tesis**

El presente trabajo se ha estructurado en seis capítulos. En el primer capítulo, como se ha visto, se presenta el problema de investigación y se plantean los objetivos para su posible solución. En el capítulo 2 se incluyen aquellos aspectos teóricos que están relacionados con la temática que se investiga, y que son imprescindibles para la correcta comprensión de los resultados obtenidos.

Los materiales utilizados y sus principales propiedades se presentan en el Capítulo 3. En este capítulo, además, se incluye la descripción de los métodos de preparación de los compuestos y de los films. Así mismo, se describen los tratamientos termomecánicos aplicados a éstos y las técnicas experimentales de

caracterización empleadas para determinar sus propiedades físicas, térmicas, mecánicas y a fractura.

Por su parte, los resultados alcanzados junto con su discusión se presentan en dos capítulos independientes: los capítulos 4 y 5. En el primero, se agrupan los resultados obtenidos para las matrices sin modificar mientras que en el segundo se presentan los resultados obtenidos para los nanocompuestos.

Finalmente, en el Capítulo 6 se presentan las conclusiones generales a las que se ha llegado tras el desarrollo de la presente investigación. En este capítulo, además, se aprovecha para introducir aquellas cuestiones que se consideran importantes para el desarrollo de trabajos futuros.



## Capítulo 2.

---

### Estado General del Arte

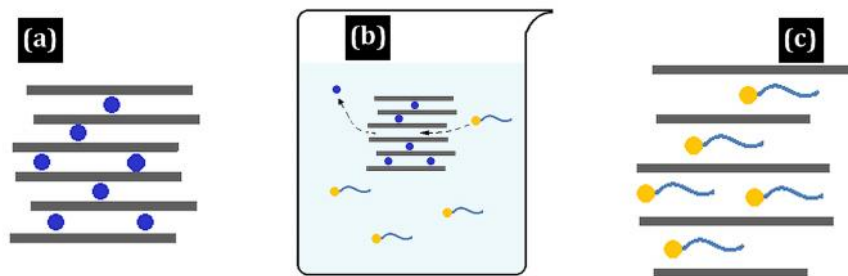
En este capítulo se presentan aquellos aspectos teóricos que se consideran necesarios para la correcta comprensión de los resultados alcanzados en esta investigación. Con este fin, se describen en primer lugar, y de forma resumida, los nanocompuestos de matriz polimérica. A continuación, se trata la matriz empleada para preparar los nanocompuestos estudiados en este trabajo: el poli (ácido láctico) (PLA), resaltando aspectos relacionados con la estereo-regularidad y con el proceso de envejecimiento físico que éste experimenta. Así mismo, se presenta un resumen sobre el comportamiento a fractura de polímeros y los micromecanismos de deformación que la gobiernan. Finalmente, se incluyen las bases teóricas del método de trabajo esencial a fractura, como vía para evaluar las propiedades a fractura de muestras que se encuentran bajo condiciones de tensión plana.

#### 2.1 Nanocompuestos de matriz polimérica

Un material compuesto, básicamente, es una mezcla formada por dos o más materiales diferentes, cuya interacción permite alcanzar propiedades superiores a las que poseen los materiales de partida por separado. En los materiales compuestos se pueden identificar dos fases: una fase continua, conocida como matriz, y una fase dispersa (también conocida como refuerzo). Particularmente, a los compuestos en los que, al menos, una de las dimensiones del refuerzo dispersado es el orden de los nanómetros ( $1 \times 10^{-9} \text{m}$ ) (nanorefuerzo) se les define como “nanocompuestos”.

Los nanorefuerzos se clasifican de acuerdo a criterios geométricos en: isotrópicos (3 dimensiones nanométricas), tubulares (2 dimensiones nanométricas) o laminares (1 dimensión en el rango nanométrico). Los silicatos laminares corresponden a esta última categoría ya que presentan una estructura en forma de múltiples láminas (de espesor  $\sim 1 \text{ nm}$ ) apiladas regularmente y separadas por espacios llamados “galerías”. De la estructura de los silicatos laminares se derivan dos consecuencias importantes para la obtención de nanocompuestos. La primera

es que las partículas de silicato pueden dispersarse en forma de láminas individuales. La segunda es la posibilidad de modificar químicamente la superficie mediante reacciones de intercambio iónico con iones orgánicos (Figura 2.1), mucho más voluminosos, lo que facilita la exfoliación y aumenta la compatibilidad polímero/matriz. Entre los silicatos laminares más utilizados para la obtención de nanocompuestos se encuentra la montmorillonita (MMT) (sección 2.3), la hectorita y la saponita [33].



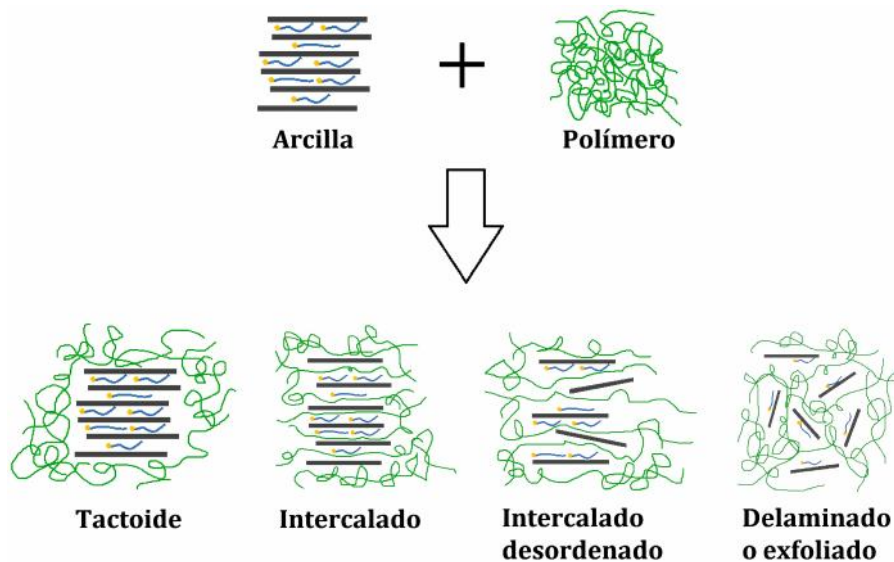
**Figura 2.1.** Representación esquemática de la modificación química de la superficie de los silicatos laminares: estructura de los silicatos laminares en estado natural (a), reacción de intercambio iónico en disolución (b) y estructura de los silicatos laminares modificada por los iones orgánicos (c) (modificado de la referencia [33]).

Como matrices, se han utilizado polímeros tanto termoplásticos como termoestables y con estructuras químicas formadas por unidades repetitivas de diferente polaridad [20]. La estructura final del nanocompuesto está determinada por las interacciones de las cadenas poliméricas con la superficie de las láminas y con el modificador orgánico. Claramente, la magnitud y la naturaleza de la polaridad de la unidad repetitiva del polímero resultan claves. Se ha encontrado que las arcillas se dispersan mejor en polímero polares, como el nylon-6, que en polímero apolares como el polipropileno. Entre las matrices más estudiadas para la preparación de nanocompuestos se encuentran: las poliamidas (PA) [34-37], las resinas epoxídicas (EPR) [38, 39], el poliestireno (PS) [40, 41] y el polipropileno (PP) [42, 43], entre otras. Estos materiales son derivados del petróleo y, por lo general, presentan una baja velocidad de degradación. Al final de su vida útil, si no son reciclados, terminan acumulándose. Actualmente, gran parte de las investigaciones realizadas se centran en el desarrollo de nanocompuestos de matrices poliméricas que sean biobasadas y biodegradables. Estos materiales

ayudarían a reducir la dependencia de los combustibles fósiles. Además, su condición de biodegradables permite su eliminación mediante un proceso de compostaje natural, evitando así la acumulación de desechos plásticos o la emisión de gases invernadero que resultaría de la incineración de éstos. Entre los polímeros biobasados y biodegradables, se destaca el empleo del poli (ácido láctico) (PLA) [14, 21, 44-48] (sección 2.2) y la poli caprolactama (PCL) [49, 50], entre otros.

### **2.1.1 Estructura de los nanocompuestos de silicatos laminares**

Los compuestos polímero-arcilla, en función del grado de dispersión de las laminas de silicato, pueden presentar tres tipos de estructura: intercalada, exfoliada y tactoide. La estructura intercalada se forma cuando una pequeña cantidad de cadenas del polímero se insertan en las galerías de silicato. El resultado es una estructura multicapa ordenada, constituida por láminas de polímero y de silicato colocadas de forma alterna. La intercalación sólo conduce a una separación discreta de las láminas de silicato (unos 20-30 Å o menos) [51-55]. En la estructura exfoliada, las láminas de silicato están completamente separadas unas de otras, a distancias de 80-100 Å o mayores, y dispersadas individualmente en la matriz polimérica [51-54]. Por su parte, el término “tactoide” hace referencia a los casos en los que, después del mezclado, las láminas de silicato permanecen unidas sin que ocurra intercalación del polímero en las galerías. La Figura 2.2 muestra una representación gráfica de estos tres tipos de estructura.



**Figura 2.2.** Representación gráfica de las diferentes estructuras que se pueden presentar en los compuestos polímero-arcilla (Tomado y adaptado de la referencia [53]).

Las estructuras intercaladas y exfoliadas conducen a la formación de nanocompuestos [20, 53]. La estructura tactoide, por el contrario, en lugar de nano forma microcompuestos consistentes en aglomerados de arcilla (con tamaños de hasta 1 mm de diámetro) rodeados de polímero, similares a los compuestos convencionales [15, 56]. De las tres estructuras, la exfoliada es la de mayor interés práctico. En un nanocompuesto exfoliado, la completa dispersión de las láminas de silicato en el polímero optimiza el número de elementos de refuerzo capaces de soportar tensiones y de desviar el frente de una grieta [57]. Así mismo, la elevada área superficial de las láminas de silicato maximiza las interacciones refuerzo-matriz, lo que facilita la transferencia de esfuerzos hacia la fase inorgánica, mucho más rígida y resistente, conduciendo a una mejora significativa de las propiedades físicas y mecánicas del polímero. No obstante, la completa exfoliación de la arcilla desde el fundido no resulta fácil de lograr y, salvo algunas excepciones, la mayoría de los nanocompuestos reportados en la literatura presentaron estructuras intercaladas o mixtas (intercaladas y exfoliadas) [52].



### 2.1.2 Métodos de obtención de nanocompuestos de silicatos laminares

Los nanocompuestos de silicatos laminares, generalmente, pueden prepararse mediante los siguientes métodos:

- a) *Polimerización in situ*. En este método, los monómeros en forma líquida o en solución se insertan en las galerías de silicato, donde la polimerización puede iniciarse por la difusión de un iniciador orgánico o por catálisis a través de cationes intercambiables. El polímero resultante de la polimerización se encarga de expandir el espaciado entre las láminas.
- b) *Inserción directa del polímero desde una disolución*. En este método, al igual que el anterior, se emplea un medio líquido. Primero, se prepara una suspensión de la arcilla en un disolvente orgánico polar (agua, tolueno, etc.) formando una estructura tipo gel. Posteriormente, el polímero (disuelto en un disolvente similar) se añade a la suspensión anterior de tal manera que al mezclarse, las cadenas poliméricas se intercalan, desplazando al disolvente que se encuentra entre las láminas. En una última etapa se elimina el disolvente por evaporación, obteniéndose el nanocompuesto.
- c) *Inserción directa del polímero desde el fundido*. Este método envuelve el calentamiento, estático o bajo cizalla, de una mezcla del polímero y de la arcilla a altas temperaturas. Durante el calentamiento, las moléculas se difunden desde la masa fundida del polímero hacia las galerías situadas entre las láminas de silicato. La cizalla favorece la separación y/o fractura de las láminas de arcilla, lo que favorece el proceso de exfoliación.

La inserción directa desde el fundido ofrece importantes ventajas sobre los otros dos métodos descritos previamente. En primer lugar, es un método respetuoso con el medio ambiente ya que no utiliza disolventes orgánicos ni reactivos. En segundo lugar, ha permitido el uso de polímeros que anteriormente no resultaban adecuados para los métodos de polimerización *in situ* ni de inserción desde una disolución. Por último, este método es compatible con los procesos de transformación de plásticos, tales como la extrusión, lo que facilita el escalado a nivel industrial.

Se ha demostrado que, además de las características del sistema polímero-arcilla utilizado, la estructura final de los nanocompuestos preparados mediante inserción desde el fundido depende del tamaño molecular y del método de procesamiento [53, 58, 59]. Un mayor peso molecular causa una mayor viscosidad en fundido, conduciendo a mayores tensiones de cizalla sobre las partículas de arcilla durante el procesado.

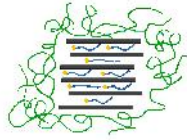
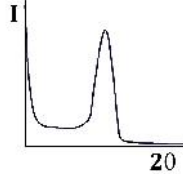
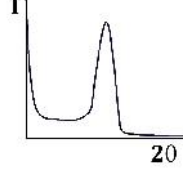
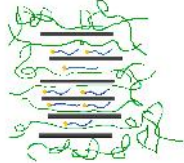
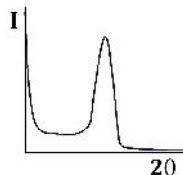
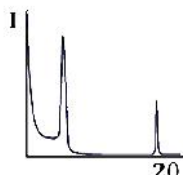
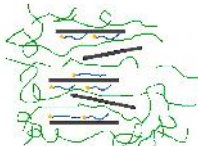
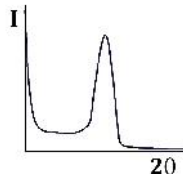
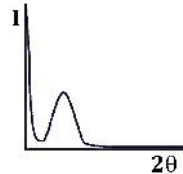
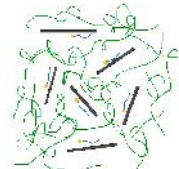
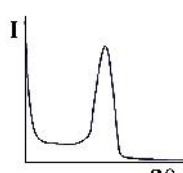
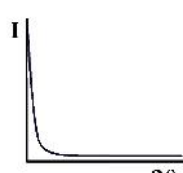
Por su parte, los estudios sobre el efecto del método de procesamiento en la morfología de los nanocompuestos poliméricos se han centrado en el tipo de extrusión (mono o doble-husillo) así como en su configuración (co-rotante o contra-rotante). Denis y colaboradores observaron que una extrusora mono-husillo no otorgaba una cizalla suficiente como para lograr separar y/o fracturar las láminas de la arcilla, además de que tampoco ofrecía un tiempo de residencia adecuado para la dispersión laminar. Por otra parte, al utilizar una extrusora doble-husillo bajo la configuración co-rotante se desarrollaron estructuras intercaladas y algunas aglomeraciones, mientras que en la configuración contra-rotante se alcanzó un alto nivel de exfoliación [53]. Otros autores han encontrado que el diseño de los husillos de extrusión también afecta, aunque en menor intensidad, a la morfología de los nanocompuestos. Así, los husillos de bajo y medio corte desarrollaban estructuras intercaladas, mientras que con un diseño de alta cizalla se obtenía un alto nivel de exfoliación [60, 61]. De ese modo, resulta razonable concluir que una extrusora doble-husillo contra-rotante, utilizando husillos de alta o media cizalla, debería favorecer la exfoliación de las láminas de arcilla.

No obstante, una intensa cizalla no garantiza un mayor grado de exfoliación, de la misma forma que un mayor tiempo de residencia tampoco auspicia una mejor dispersión [62, 63]. Por esta razón, gran parte de las investigaciones se han dirigido a establecer las condiciones adecuadas de procesado (velocidad de dosificación, temperatura y tiempo de residencia entre otros) necesarios para alcanzar una óptima exfoliación [14, 15, 58, 61, 64].

### **2.1.3 Caracterización estructural de los nanocompuestos de silicatos laminares**

De forma general, la estructura de los nanocompuestos se ha determinado mediante análisis de difracción de rayos X a grandes ángulos (WAXS) y mediante observación por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Debido a su relativa sencillez de uso y a su mayor disponibilidad, el análisis mediante WAXS es el más utilizado para caracterizar la morfología de los nanocompuestos. La identificación de la estructura de los nanocompuestos mediante WAXS se realiza a través el seguimiento de la posición, la forma y la intensidad de las reflexiones basales de la arcilla (Tabla 2.1). En un sistema polímero-arcilla inmiscible asociado a la estructura tactoide, la estructura ordenada de la arcilla no cambia por lo que las características de sus reflexiones basales permanecen inalteradas. Por otra parte, la discreta expansión de las láminas asociada con la estructura intercalada conlleva a un incremento de la distancia interlaminar, lo que resulta en la aparición de una nueva reflexión basal. En cambio, la separación extensiva de las láminas asociada con la estructura exfoliada rompe completamente el apilamiento ordenado de las capas de silicato. Consecuentemente, el difractograma no puede desarrollar ningún pico de difracción durante el barrido a esos ángulos.

**Tabla 2.1.** Relación entre la estructura de los nanocompuestos de silicatos laminares y sus espectros de difracción de rayos X (Tomado y adaptado de la referencia [15])

Clasificación	Estructura	Espectro WAXS inicial	Espectro WAXS final
Compuesto convencional			
Nanocompuesto intercalado ordenado			
Nanocompuesto intercalado desordenado			
Nanocompuesto exfoliado			

No obstante, la difracción de rayos X no aporta ninguna información que permita la comprensión cualitativa de la estructura interna de los nanocompuestos. Además, en algunas ocasiones las arcillas organomodificadas no exhiben reflexiones basales bien definidas, por lo que el ensanchamiento de los picos y su intensidad son más difíciles de estudiar sistemáticamente. Por tanto, la caracterización morfológica de los nanocompuestos poliméricos se complementa a través de observaciones realizadas por TEM. Con esta técnica se obtiene información directa acerca de la distribución espacial de las láminas dentro de la matriz. Sin embargo, debe tenerse especial cuidado en la preparación de la muestra para garantizar una sección representativa a observar.

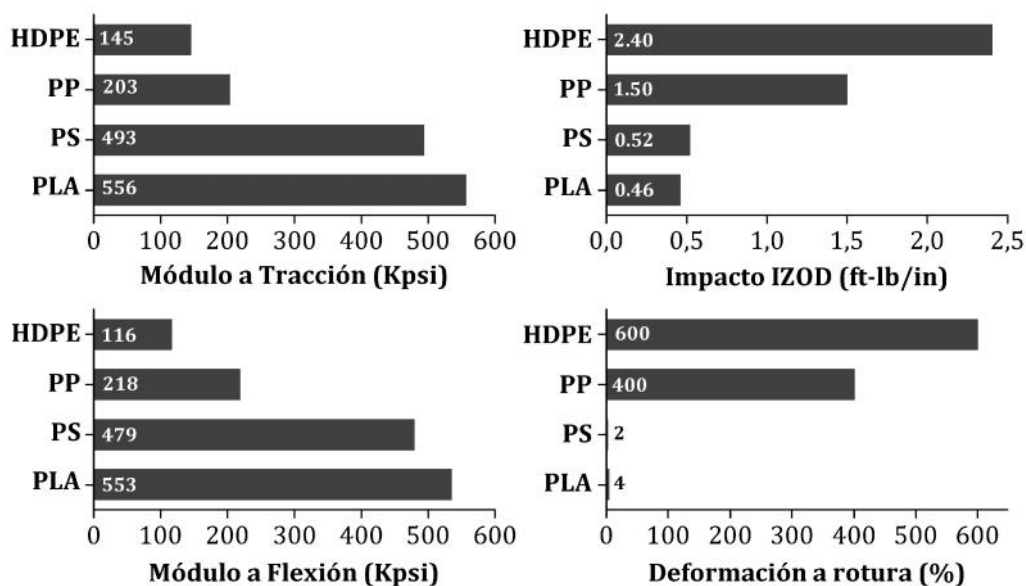
Adicionalmente, las micrografías TEM también se utilizan para cuantificar las partículas de arcilla a través de un análisis de imagen [58, 63]. El análisis de imagen permite realizar una comparación cuantitativa entre los diferentes nanocompuestos estudiados, aunque también se ha utilizado en un intento por modelar algoritmos a través de la teoría de compuestos [59].

## **2.2 Poli (ácido láctico) (PLA)**

El poli (ácido láctico) (PLA) no es un material nuevo, su origen se remonta al año 1932 en el que Carothers lo sintetizó por primera vez. Inicialmente, debido a su elevado coste de producción, el PLA no había recibido gran atención y su uso, basado en su biocompatibilidad, se restringía al campo de la medicina en aplicaciones tales como sistemas de liberación controlada de fármacos, suturas e implantes bioabsorbibles y matrices para el cultivo de tejidos. Avances recientes en la tecnología de fermentación, vía para obtener los monómeros, junto con el descubrimiento de nuevas rutas de polimerización han permitido lograr la producción a gran escala del PLA de forma económica. El coste de producción estimado del PLA se sitúa en el orden de los 1.40-5.00 €/kg [65] convirtiéndolo en un material económicamente viable para competir en otros sectores que antes le estaban prohibidos.

Por otra parte, algunas de sus propiedades como la rigidez, la resistencia a la tracción y la permeabilidad a los gases, son comparables a las de los termoplásticos convencionales derivados del petróleo tales como el polietileno, el polipropileno y el poliestireno (Figura 2.3), por lo que el PLA es un candidato potencial para la sustitución parcial de estos materiales.

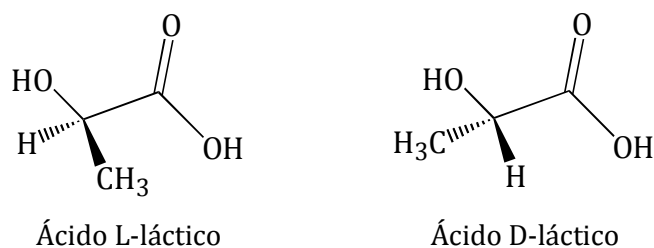
Además, debido a su carácter biodegradable y a que puede obtenerse a partir de fuentes naturales renovables (fundamentalmente almidón y azúcar), el PLA ayuda a reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> y constituye una alternativa para solucionar los problemas ambientales generados por la acumulación de residuos plásticos. Así mismo, su baja toxicidad unido a sus características respetuosas con el medio ambiente, han convertido al PLA en un material ideal para el embase de alimentos y otros productos de consumo.



**Figura 2.3.** Comparación de las propiedades mecánicas del PLA con algunos de los plásticos más utilizados en el sector de envases y embalajes (Tomado y adaptado de la referencia [66]).

### 2.2.1 Polimerización

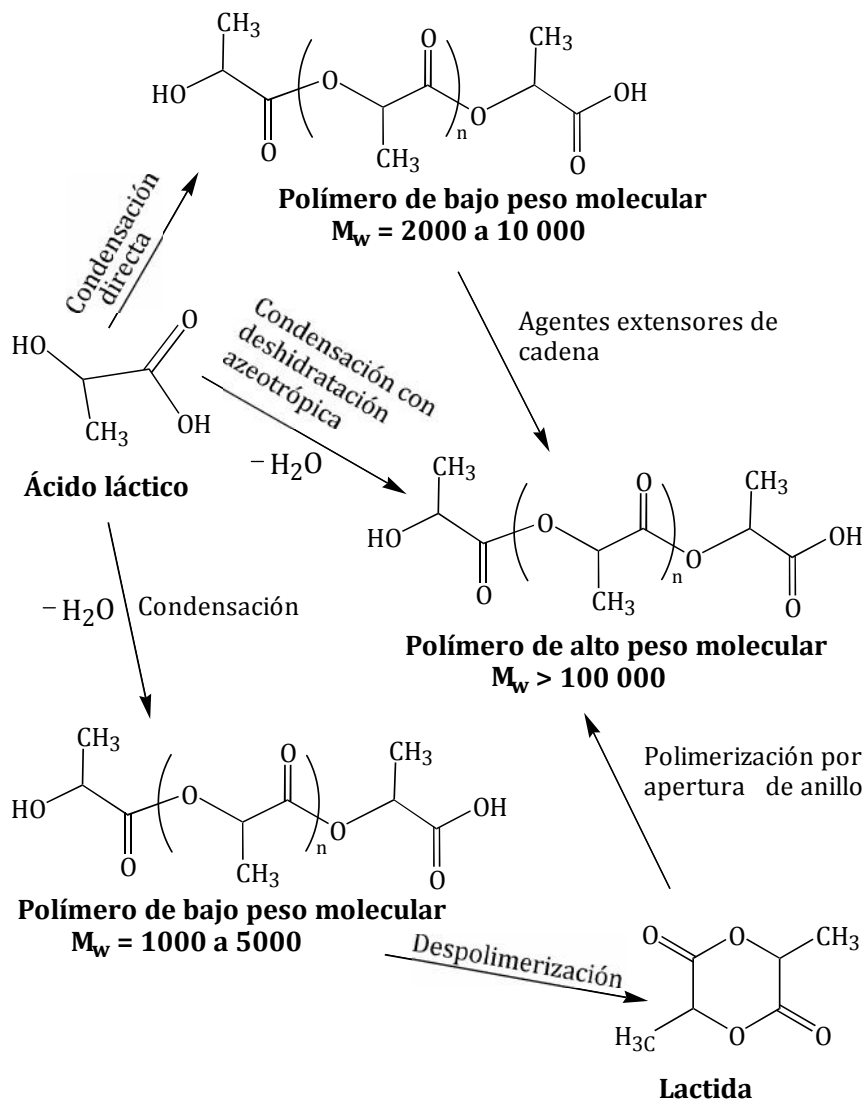
El poli (ácido láctico) (PLA) pertenece a la familia de los poliésteres alifáticos termoplásticos derivados de  $\alpha$ -hidroxiácidos y se obtiene a partir del ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanóico). El ácido láctico tiene en su estructura un carbono asimétrico (o quiral), por lo que puede existir en dos formas enantiómeras: D y L (figura 2.4). El ácido láctico se puede obtener por síntesis química o por fermentación. Actualmente, la mayor parte del ácido láctico se produce por fermentación bacteriana de carbohidratos empleando una cepa optimizada de la familia de los *lactobacilos* [67].



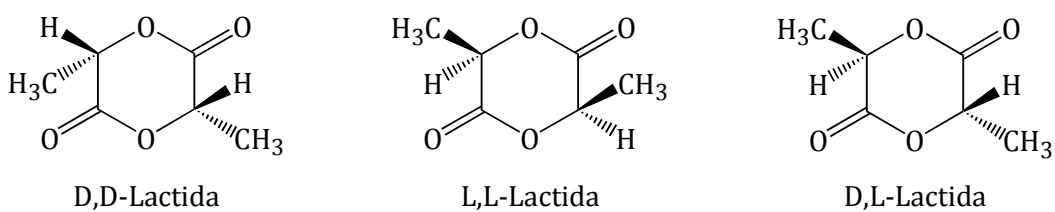
**Figura 2.4.** Estructura química de las dos formas enantiómeras del ácido láctico.

La conversión del monómero ácido láctico a PLA puede realizarse siguiendo dos rutas diferentes (Figura 2.5 (a)):

- 1) *Condensación directa*. Este es un proceso catalizado en el cual el ácido láctico se polimeriza directamente en presencia de un disolvente y bajo la aplicación de alto vacío y elevada temperatura para eliminar el agua formada durante la reacción de condensación. Los polímeros resultantes tienen pesos moleculares intermedios, por lo que pueden utilizarse directamente o bien pueden hacerse reaccionar en fundido con extensores de cadena para incrementar el tamaño molecular.
- 2) *Polimerización por apertura de anillo*. Este es un proceso libre de disolventes que consta de tres etapas. En una primera etapa, se convierte el ácido láctico en un PLA de bajo peso molecular para, seguidamente, despolimerizarlo hasta la formación de dímeros cíclicos, conocidos como lactidas (Figura 2.5 (b)). Finalmente, se realiza la polimerización catalítica por apertura de anillo de las lactidas hasta obtener un PLA de elevado peso molecular [68].



(a)



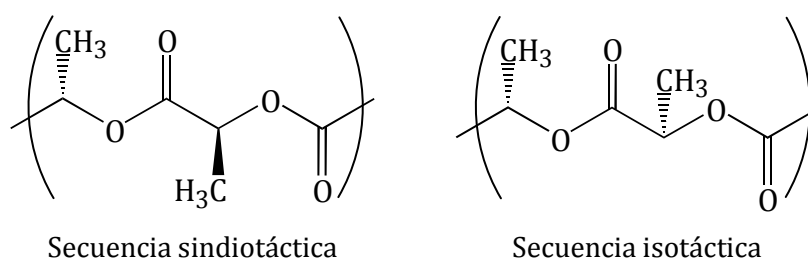
(b)

**Figura 2.5.** (a) Diferentes vías para la síntesis del PLA (Tomado y adaptado de la referencia [67]). (b) Estructura química de los estereoisómeros de lactida (Tomado y adaptado de la referencia [68]).

Debido a la naturaleza quiral del ácido láctico, el PLA posee una estructura estereoquímica compleja (Figura 2.6), pudiendo obtenerse estructuras sindiotácticas, isotácticas o atácticas [69]. En la tabla 2.2 se muestra la relación entre la estructura química del monómero que se polimeriza, bien sea ácido láctico



ó lactida, y la estereoquímica del PLA. La polimerización por separado de los enantiómeros L o D, o de las lactidas D,D, L,L o D,L producen materiales con un elevado grado de estereoregularidad [66]. En cambio, la inclusión de una pequeña fracción en peso del enantiómero D en un PLA mayoritariamente formado por el enantiómero L ó viceversa provoca la pérdida de regularidad estructural [28, 68]. De ese modo, mediante el control preciso de la composición óptica a través de la relación entre el contenido de los enantiómeros L y D es posible variar a voluntad las propiedades finales del PLA.



**Figura 2.6.** Representación de las diferentes estructuras estereoquímica que puede presentar el PLA (Tomado y adaptado de la referencia [66]).

**Tabla 2.2.** Relación entre la estructura química del monómero que se polimeriza y la tacticidad del PLA

Monómero Polimerizado	Estructura del Polímero	Nomenclatura
Enantiómero D-láctico	Isotáctica	PDLA
Enantiómero L-láctico		PLLA
Mezcla recémica (50 % L - 50 % D)	Atáctica	PDLLA
D,D-Lactida	Isotáctica	PDLA
L,L-Lactida		PLLA
Mezcla racémica de lactida (50 % D,D - 50 % L,L)	Isotáctica (Uniones D-L) Sindiotáctica (Uniones D-D o L-L)	PDLLA
Diastereoisómero de lactida (D,L-Lactida)	Sindiotáctica	PDLLA

Los polímeros del PLA obtenidos a partir de fuentes renovables contienen una mayor proporción de enantiómero L- debido a que la mayoría del ácido láctico sintetizado por la vía biotecnológica se encuentra en esta forma. Actualmente, los grados comerciales de PLA disponibles en el mercado son copolímeros del poli

(ácido L-láctico) (PLLA) y del poli (ácido D,L-láctico) (PDLLA), los cuales se obtienen a partir de la L,L-lactida y de la D,L-lactida respectivamente [70].

### 2.2.2 PLA en estado amorfo

El PLA puede encontrarse en estado amorfo como resultado de: (i) pérdida de regularidad estructural (los grados de PLA con más de un 10 % en masa del enantiómero de ácido láctico minoritario no son cristalizables) y (ii) la aplicación de un enfriamiento rápido desde el fundido (o sea utilizando una elevada velocidad de enfriamiento).

En estado amorfo, desde un punto de vista de aplicación práctica, la temperatura de transición vítrea es la propiedad térmica más importante del PLA ya que determina su temperatura máxima de uso. La  $T_g$  del PLA, localizada alrededor de 58 °C, depende del peso molecular y de la composición óptica del polímero. Se ha encontrado que la  $T_g$  aumenta con el incremento del peso molecular y con el incremento de la proporción de enantiómero L-láctico [71]. La dependencia de la  $T_g$  con el peso molecular puede describirse mediante la ecuación teórica de Flory y Fox:

$$T_g = \frac{T_g^\infty - k}{M_n} \quad (2.1)$$

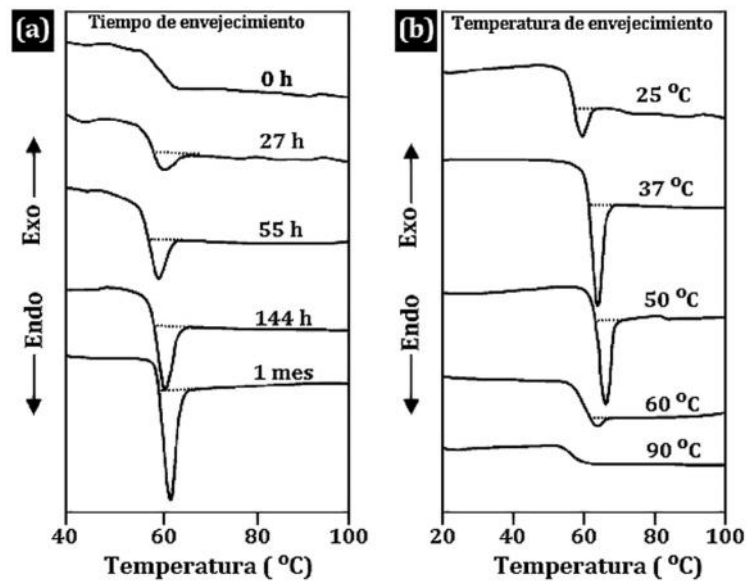
donde  $T_g^\infty$  representa la temperatura de transición vítrea a peso molecular infinito y  $k$  es una constante que representa el exceso de volumen libre (no ocupado) de los grupos terminales de las cadenas poliméricas. Jamshidi y colaboradores [72] reportaron valores de  $T_g^\infty$  de 58°C y 57 °C y de  $k$  de  $5.50 \times 10^4$  y de  $7.30 \times 10^4$  para el PLLA y para el PDLLA.

Por otra parte, al igual que otros vidrios orgánicos a temperaturas por debajo de su  $T_g$ , el PLA se encuentra en un estado metaestable alejado del equilibrio termodinámico [73]. En ese estado, el PLA tiene mayor volumen, entropía y entalpía de la que tendría si estuviera en equilibrio. Ese exceso en las variables

termodinámicas permite que ocurra un proceso de relajación molecular, mediante el cual el material tiende a acercarse al estado de equilibrio termodinámico. A este proceso, lento y continuo, de aproximación al estado termodinámico de equilibrio se le conoce como envejecimiento físico [73, 74]. El envejecimiento físico se caracteriza por una contracción del volumen específico y por una disminución de la entalpía y entropía así como también por una disminución de la movilidad molecular. Estos efectos se asocian con la disminución del volumen libre de las cadenas que conduce a un incremento del tiempo de relajación mecánico y de la energía térmica requerida para el inicio de los rearrreglos moleculares necesarios para la relajación entálpica [75].

El envejecimiento físico tiene lugar en un amplio rango de temperaturas que va desde temperaturas cercanas a la  $T_g$  hasta la temperatura de la primera transición secundaria más importante, generalmente conocida como  $T_\beta$  y que en el caso del PLA se reporta alrededor de  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  [28]. El envejecimiento físico depende de la movilidad molecular, por lo que su velocidad aumenta a medida que la temperatura de envejecimiento asciende desde la  $T_\beta$  hasta la  $T_g$ . De ese modo, debido a la cercanía de la temperatura ambiente ( $T_a \sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ ) con respecto a la  $T_g$ , el PLA se envejece físicamente en un período de tiempo relativamente corto, afectando significativamente las propiedades mecánicas y a fractura del PLA. Por ejemplo, la deformación a rotura puede pasar de un 300 a un 6 % en 24 h [76].

El proceso de envejecimiento físico puede evaluarse mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a través del estudio de la región de la transición vítrea. El envejecimiento físico provoca el origen de un pico de recuperación entálpica endotérmico a la temperatura de transición vítrea. De ese modo, el estado de envejecimiento puede determinarse midiendo la entalpía de relajación a la  $T_g$  ( $\Delta H_{rel}$ ). Cai y colaboradores encontraron que el  $\Delta H_{rel}$  aumenta con el incremento del tiempo de envejecimiento (Figura 2.7 (a)) [77]. Estos autores, además, observaron que la velocidad del proceso de envejecimiento físico aumenta a medida que la temperatura de envejecimiento ( $T_e$ ) se acerca a la  $T_g$  (Figura 2.7 (b)). No obstante, a  $T_e$  mayores que la  $T_g$  del PLA el  $\Delta H_{rel}$  experimentó una reducción significativa, indicando que el envejecimiento físico ya no estaba ocurriendo.

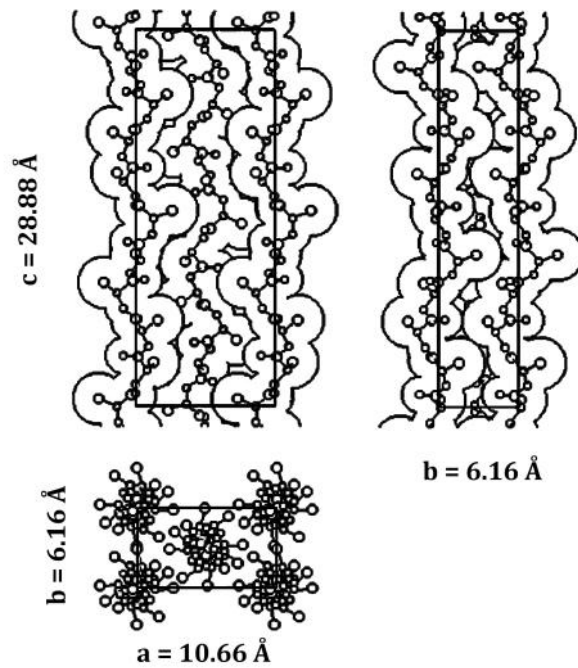


**Figura 2.7.** Influencia del tiempo de envejecimiento (a) y la temperatura de envejecimiento (b) sobre muestras inyectadas de PLA (Tomado de la referencia [77].)

### 2.2.3 PLA en estado cristalino

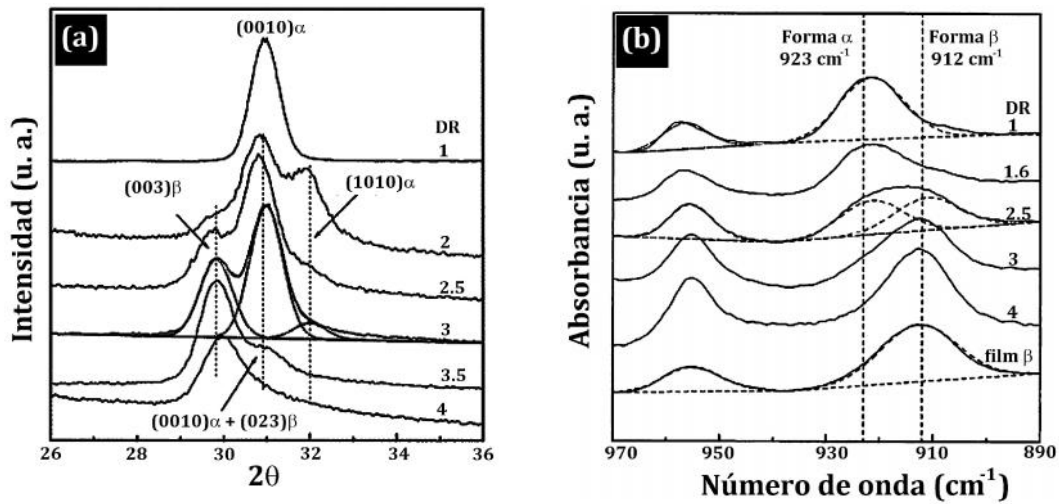
Los homopolímeros, PLLA y PDLA, así como los estereocopolímeros que presente una proporción del enantiómero de ácido láctico mayoritario superior a un 90 % en masa son semicristalinos [28]. El comportamiento de cristalización del PLA ha sido estudiado extensivamente por varios autores [67, 78-86]. La temperatura de fusión ( $T_m$ ) del PLA es función de la composición óptica de sus cadenas. En la práctica, el valor máximo de  $T_m$  que puede alcanzarse para el PLA estereoquímicamente puro (tanto para el L como para el D) está próximo a los 180 °C y con una entalpía de fusión de 40-50 J/g [67]. La presencia de unidades de meso-lactida en la estructura del PLA, en función de la cantidad de enantiómero D que se introduzca en las cadenas, puede provocar una disminución de  $T_m$  de hasta 50 °C. Los valores típicos de  $T_m$  mostrados por los grados comerciales de PLA se encuentran en el rango comprendido entre 130-160 °C. Esto se debe a la presencia de cristalitas pequeñas e imperfectas, racemización e impurezas. La disminución de la temperatura de fusión causada por la meso-lactida tiene importantes consecuencias de cara al procesamiento del PLA debido a que amplía la ventana de temperaturas de procesamiento, reduce la degradación térmica e hidrolítica y disminuye la formación de lactida [70].

El PLA es un material polimórfico que, en función de las condiciones de preparación, puede cristalizar en tres formas diferentes: la forma  $\alpha$ , la forma  $\beta$  ó la forma  $\gamma$ . La cristalización en frío, desde el fundido o desde una disolución diluida del PLA resulta en la forma  $\alpha$ , el polimorfo más común y estable. La forma  $\alpha$  está caracterizada por dos cadenas antiparalelas con una conformación tipo hélice  $10_3$  (10 Å de incremento / 3 unidades monoméricas) empacadas dentro de una celda unitaria ortorrómbica [84] (o pseudo-ortorrómbica [78, 87]) (Figura 2.8). La forma  $\beta$  se obtiene por estiramiento de los cristales de la forma  $\alpha$  a elevadas temperaturas y hasta elevados niveles de deformación. Hoogsteen y colaboradores [87] encontraron que la forma  $\beta$  está formada por una celda unitaria ortorrómbica, en la que se empaquetan seis cadenas con una conformación tipo hélice  $3_1$  (3 Å de incremento / 1 unidad monomérica). Las dimensiones de la celda unitaria son:  $a = 10.31 \text{ \AA}$ ,  $b = 18.21 \text{ \AA}$  y  $c = 9.00 \text{ \AA}$ . Por su parte, la forma  $\gamma$  puede obtenerse mediante cristalización epitaxial en un sustrato de hexametilbenzeno [88]. Esta forma está caracterizada por dos hélices antiparalelas con una conformación  $3_1$  empacadas en una celda unitaria ortorrómbica. En este caso, los parámetros de la celda unitaria son:  $a = 9.95 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.25 \text{ \AA}$  y  $c = 8.80 \text{ \AA}$ .

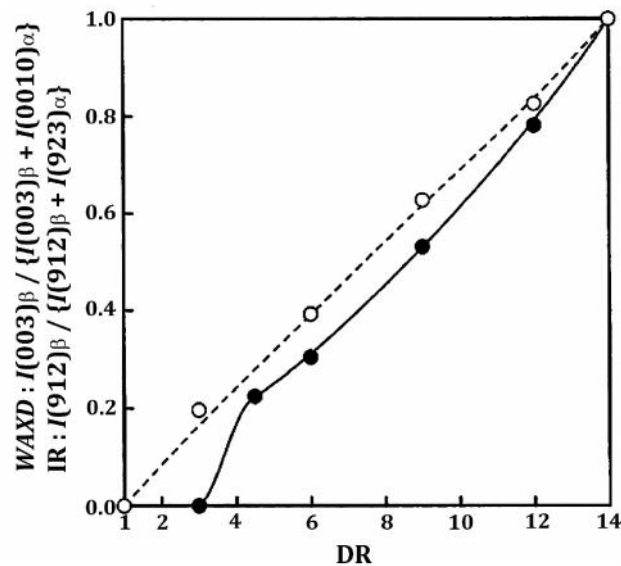


**Figura 2.8.** Estructura cristalina de la forma  $\alpha$  del PLLA (Tomado de la referencia [89]). Superior izquierda: proyección  $ac$ , superior derecha: proyección  $bc$ , debajo: proyección  $ab$ . En las proyecciones  $ac$  y  $bc$  los átomos constituyentes están rodeados por el radio de van der Waals.

La transformación de la forma  $\alpha$  en la forma  $\beta$  ha sido estudiada mediante difracción de rayos X a grandes ángulos (WAXS) (Figura 2.9 (a)) y espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FT-IR) (Figura 2.9 (b)) [90-92]. La fracción de la forma  $\beta$  puede determinarse a partir de las reflexiones observadas en los difractogramas WAXS a ángulos  $2\theta$  de  $30.0^\circ$  y  $31.3^\circ$  correspondientes a los planos (003), de la forma  $\beta$ , y (0010) de la forma  $\alpha$  respectivamente (Figura 2.10). De mismo modo, se pueden utilizar las bandas de absorción observadas en el espectro infrarrojo características de los cristales de las formas  $\alpha$  ( $923\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\beta$  ( $912\text{ cm}^{-1}$ ), originadas de la combinación de los modos de vibración  $\nu(\text{CH}_3)$  y  $\nu(\text{C-COO})$  [93].



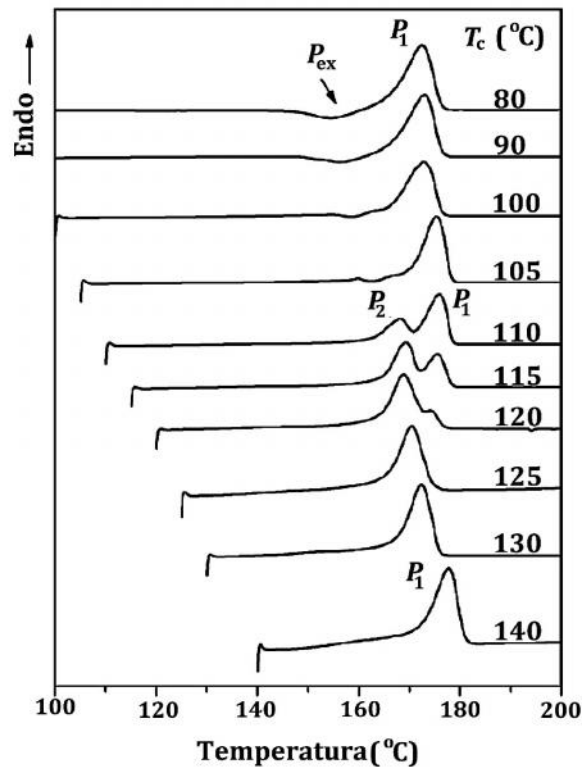
**Figura 2.9.** Difractogramas WAXS (a) y espectros de FT-IR (b) para una serie de muestras con diferentes relaciones de estirado (DR) (Tomado y adaptado de la referencia [90]).



**Figura 2.10.** Formación de cristales  $\beta$  en función de la relación de estirado (DR), evaluado a partir de la relación de intensidades de las reflexiones WAXS  $I(003)\beta/[I(003)\beta + I(0010)\alpha]$  (○) y a partir de la relación de intensidades de las bandas de absorción IR  $I(912)\beta/[I(912)\beta + I(923)\alpha]$  (●).

Recientemente, Zhang y colaboradores han reportado que en el PLA, cuando la cristalización se realiza a baja temperatura, se puede presentar otra modificación cristalina, conocida como  $\alpha'$ . Estudios realizados mediante WAXS y FT-IR revelan que la forma  $\alpha'$  presenta una celda unitaria ortorrómbica (o pseudo-ortorrómbica), aunque con unos parámetros de red ligeramente mayores que la forma  $\alpha$ , por lo que se le considera una modificación desordenada de esta última [94, 95]. El

reconocimiento de estas dos estructuras permitió explicar la discontinuidad observada entre el comportamiento de cristalización del PLA a baja y a elevada temperatura. También, permite explicar el comportamiento de fusión múltiple observado en el PLLA, relacionado con la transformación de los cristales  $\alpha'$  en sus equivalentes cristales  $\alpha$  durante el calentamiento, caracterizado por la aparición de un pico exotérmico ( $P_{ex}$ ) justo antes del pico de fusión dominante en un ensayo de DSC (Figura 2.11).



**Figura 2.11.** Termogramas de DSC correspondientes al calentamiento de muestras de PLLA cristalizadas desde el fundido a diferentes temperaturas. Para el PLLA cristalizado a baja temperatura (por ejemplo a 80 °C), la exoterma  $P_{ex}$  corresponde a la transición de fase  $\alpha' - \alpha$  (Tomado y modificado de la referencia [96])

Al igual que para otros termoplásticos semicristalinos, las propiedades físicas y mecánicas del PLA pueden mejorarse a través de un incremento de la fracción cristalina [47, 86, 97]. La cristalinidad del PLA puede incrementarse mediante: (a) un recocido térmico, (b) adición de un plastificante, (c) incorporación de un agente nucleante durante la extrusión y (d) mediante cristalización inducida por deformación. El recocido térmico, por lo general, se realiza a una temperatura situada entre la  $T_g$  y la  $T_m$ . En el caso del PLA, se ha encontrado que la velocidad de



cristalización es máxima en el rango de temperaturas comprendido entre 110 °C y 130 °C, en el cual se produce una morfología esferulítica. No obstante, se necesitan largos períodos de tiempo para alcanzar un elevado grado de cristalinidad. Por su parte, la adición de un plastificante conduce a un incremento de la movilidad molecular, lo que trae consigo un incremento de la velocidad de cristalización ya que reduce la energía requerida para que ocurra el proceso de plegado que tiene lugar durante la incorporación de las cadenas a las cristalitas [98]. Sin embargo, un plastificante también ocasiona una disminución de la  $T_g$  y, por tanto, de la temperatura máxima de servicio del PLA.

La incorporación de un agente nucleante disminuye la barrera de energía libre superficial requerida para que ocurra la nucleación e incrementa la densidad de núcleos cristalinos, permitiendo que la cristalización tenga lugar a mayores temperaturas y requiera de un menor tiempo. Se ha encontrado que el PLA puede ser nucleado tanto por compuestos orgánicos como inorgánicos. Entre los agentes nucleantes orgánicos se reporta el empleo de amidas alifáticas [99] y compuestos de benzoilhidracidas [100]. No obstante, estos compuestos sólo han sido obtenidos a escala de laboratorio, por lo que no están disponibles en el mercado. Dentro de los agentes nucleantes inorgánicos se destaca el empleo del talco [101] y, aunque con una menor efectividad, también se reportan a las montmorillonitas [102, 103].

Por su parte, la cristalización inducida por deformación ocurre cuando el polímero es orientado mecánicamente. Durante el estiramiento, las cadenas del polímero se alinean, disminuyendo así su entropía configuracional, lo que facilita su incorporación a la fase cristalina. Como resultado, ocurre un incremento de la velocidad de cristalización que conduce a un incremento del grado de cristalinidad. La cristalinidad inducida por deformación es función del sistema termoplástico (polímero, estereoregularidad, aditivos, etc.) así como también de la temperatura, de la velocidad de deformación y de la relación de estirado [104-106]. Estudios recientes han revelado que durante el estirado del PLA, en función de la temperatura, tienen lugar varios cambios de fase inducidos por la deformación [107, 108]. En muestras estiradas a 70 °C, cuando la deformación alcanzó aproximadamente un 130 %, comenzó a desarrollarse una fase mesomórfica a

partir de las cadenas amorfas orientadas. En el caso de muestras estiradas a 90 °C y hasta aproximadamente un 250 % de deformación, en cambio, se formó una fase cristalina bien definida. A temperaturas intermedias, por ejemplo 80 °C, se formaron en paralelo la fase mesomórfica y la fase cristalina [107]. Este es un tema novedoso que aún no está completamente esclarecido, por lo que requiere de investigaciones más exhaustivas que aún no se han llevado a cabo.

Finalmente, cabe destacar que el fenómeno de cristalización inducida por deformación está presente en los procesos que implican un elevado grado de deformación tales como la producción de films orientados de PLA, el moldeo por soplado de botellas, el termoconformado de envases y el hilado de fibras.

#### **2.2.4 Degradación térmica del PLA**

Un gran inconveniente del poli (ácido láctico) es su tendencia a experimentar degradación térmica durante la etapa de transformación producto de la temperatura de procesado y del tiempo de residencia [109]. El estudio de la influencia de las condiciones de procesado en el PLA ha mostrado que, independientemente de la combinación de velocidad de rotación de husillo y de temperatura que se utilice, ocurre una disminución del peso molecular ocasionada por la degradación, lo que repercute en una disminución de la resistencia a la tracción y de la deformación a rotura [25, 109].

Se considera que la degradación térmica del PLA es producto de: (a) hidrólisis ocasionada por trazas de agua, (b) depolimerización tipo zipper [110], (c) escisión aleatoria de la cadena principal por oxidación [111], (d) trans-esterificación intermolecular a monómero y ésteres de oligómeros [112], y (e) trans-esterificación intramolecular que conduce a la formación de lactidas de monómero y de oligómeros de bajo peso molecular [113, 114]. Los productos generados por la degradación pueden ser una molécula de lactida, un anillo de oligómero o una mezcla de acetaldehído más dióxido de carbono en función del lugar de la cadena donde ocurra la reacción. El acetaldehído, a pesar de no ser un producto tóxico, resulta indeseable en aplicaciones destinadas al envase y embalaje de alimentos ya que puede alterar las propiedades organolépticas del producto. Por su parte, la

lactida reduce la elasticidad y viscosidad en fundido del PLA y, además, ensucia el equipo de procesamiento.

### 2.3 Montmorillonita (MMT)

Dentro de las arcillas comúnmente utilizadas para la preparación de nanocompuestos se encuentra la montmorillonita (MMT). La MMT pertenece a la familia general de los silicatos laminares, también conocidos como filosilicatos [33]. Su fórmula química es  $(Al_{1,67}Mg_{0,33})[(OH)_2Si_4O_{10}]_{0,33}Na_{0,33}(H_2O)$ . En su estructura tiene una capa central que contiene óxidos e hidróxidos de Al y Mg, coordinados en forma de octaedros, rodeada por otras dos capas formadas por óxido de silicio coordinado en forma de tetraédros (Figura 2.12). A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más dos tetraédricas se la denomina laminilla. El espesor nominal de una laminilla de MMT es del orden de 1 nm, mientras que las dimensiones laterales de estas capas son del orden 100 – 150 nm, resultando en una elevada esbeltez.

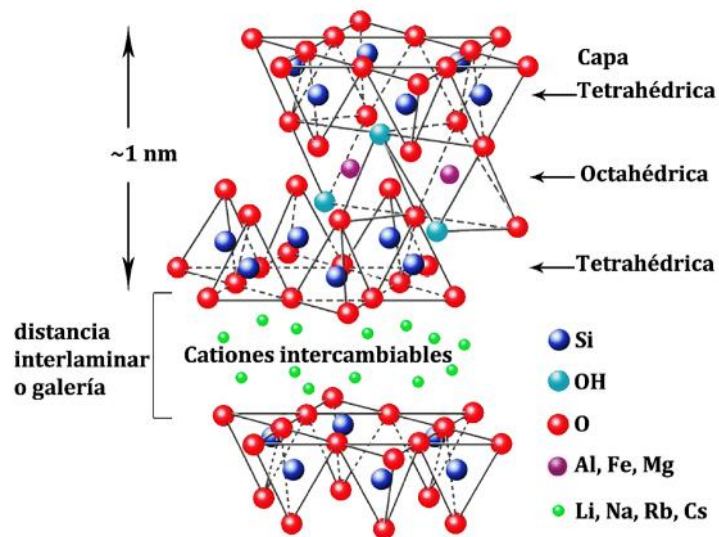


Figura 2.12. Estructura de la MMT. (Tomado y adaptado de las referencia [115])

En su estado natural, las partículas de la MMT están formadas por múltiples laminillas apiladas de forma regular, separadas unas de otras por el radio de van der Waals del oxígeno, lo que conduce a la aparición de un espacio llamado

distancia interlaminar o galería. Debido a las sustituciones isomórficas de unos iones por otros (por ejemplo: la sustitución del  $\text{Al}^{3+}$  por el  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$ , o la sustitución de  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Li}^{1+}$ ), en las capas aparece un desbalance de cargas negativas que se compensa con la intercalación de cationes  $\text{Na}^{1+}$  y  $\text{K}^{1+}$  en las galerías. Obviamente, la superficie de la MMT es hidrófila por lo que, en ese estado, sólo es compatible con polímeros hidrófilos.

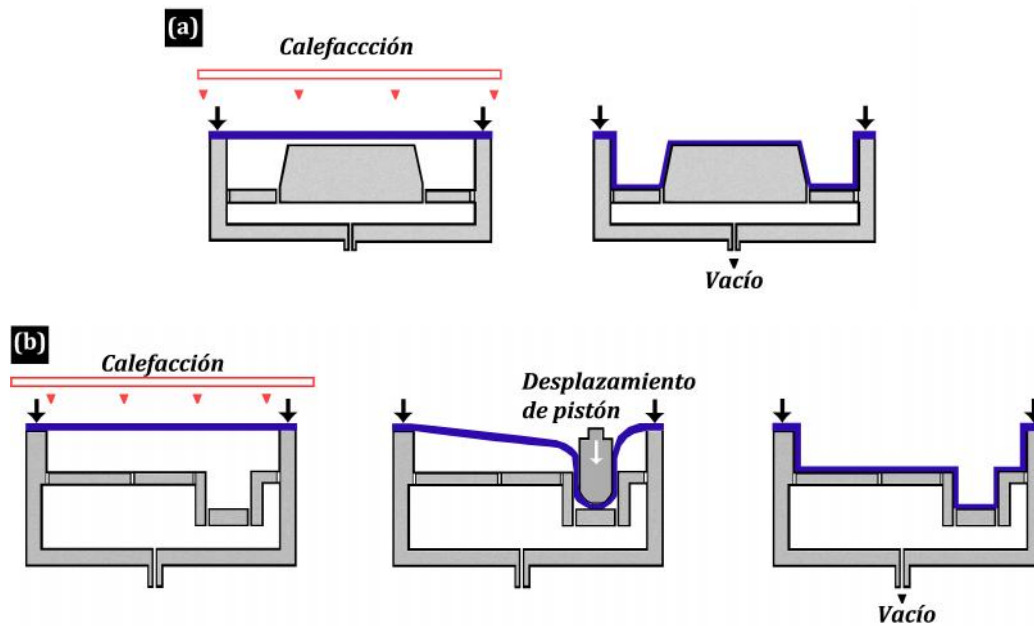
Para conseguir que la MMT sea compatible con otras matrices poliméricas, como por ejemplo el PLA, es necesario transformar su química superficial de hidrófila a organófila, facilitando el intercalado del polímero entre las laminillas de la arcilla y su posterior exfoliación. Esto se puede lograr mediante una reacción de intercambio iónico con tensoactivos catiónicos entre los que se encuentran cationes primarios, secundarios o terciarios de alquilamonio o alquilfosfonio. La presencia de los cationes de alquilamonio o alquilfosfonio en la organosilicatos cumple un doble rol: disminuyen la energía superficial de la montmorillonita organomodificada (o-MMT) mejorando las características de mojado de la matriz polimérica y, producto de su mayor tamaño, incrementan la distancia interlaminar. Así mismo, los grupos funcionales de los cationes de alquilamonio o alquilfosfonio pueden reaccionar o interactuar con la matriz polimérica, o incluso iniciar la polimerización de monómeros de forma que se mejora la resistencia de la interfase refuerzo-matriz [40, 116-118].

## 2.4 Termoconformado

El proceso de termoformado permite la obtención de piezas a partir de films o láminas de materiales termoplásticos (con espesores nominales comprendidos entre 0.1-12 mm) de forma rápida y económica [119-121]. En términos generales, el termoconformado consiste en calentar el material para reblandecerlo y así permitir su deformación. La temperatura de calentamiento es función del tipo de polímero y del diseño del molde que se utilice. Para los polímeros amorfos, la temperatura mínima de trabajo la marca su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), permitiendo un amplio rango de de temperaturas de procesado. En el caso de los polímeros semicristalinos, las temperaturas de conformado se encuentran en las

proximidades de su temperatura de fusión ( $T_m$ ), por lo que la ventana de trabajo es mucho más reducida que en los materiales amorfos. No obstante, a bajos niveles de cristalinidad no es necesario calentar el polímero hasta una temperatura cercana a su  $T_m$  ya que a temperaturas inferiores se encontrará lo suficientemente reblandecido como para poder procesarlo.

La forma deseada se consigue mediante la utilización de un molde y, en determinados casos, con la ayuda de otros mecanismos entre los que se encuentran aire a presión, vacío, asistencia mecánica o mediante la combinación de dos o más de estas técnicas (Figura 2.13). El conformado es una etapa compleja en la que, en función de la posición y de la forma de la pieza, el polímero adquiere diferentes grados de orientación. Entre los tipos de deformación que tienen lugar durante el conformado se encuentra el estiramiento bi- y uniaxial y el cizallamiento puro [121]. Por ejemplo, en el moldeo asistido por aire a presión la lámina normalmente es estirada biaxialmente y experimenta una deformación no restringida. En cambio, durante el moldeo asistido mecánicamente o en algunas operaciones asistidas por vacío, en las que el polímero entra en contacto con la superficie del molde casi inmediatamente al inicio del estiramiento, la lámina está sujeta predominantemente a una deformación uniaxial. En estos últimos casos, como resultado del contacto con algunas partes del molde, la deformación del material se encuentra restringida. Las velocidades de deformación experimentadas por los materiales durante el termoconformado, normalmente, se encuentran entre 0.1 y 10 s<sup>-1</sup>. A estas velocidades de deformación, los polímeros exhiben marcadas características elásticas por lo que el comportamiento del material puede modelarse a través de una ecuación constitutiva hiperelástica [122].



**Figura 2.13.** Representación esquemática de un procesos de termoconformado asistido por vacío (a) y con asistencia mecánica y vacío (b) (tomado y adaptado de la referencia [123]).

La forma se fija mediante el enfriamiento de la pieza que, teóricamente, comienza desde que la lámina de plástico entra en contacto con el molde atemperado hasta que la pieza es retirada de él. Por lo general, se prefiere utilizar moldes fríos y que la lámina se haya deformado antes de entrar en contacto con la superficie del molde. De ese modo, se reduce el tiempo de enfriado y se produce un incremento de la productividad. Uno de los problemas de la fase de enfriado es el hecho que, en la mayoría de los procesos de termoconformado, el material sólo está en contacto con una de las caras del molde. Esto puede llegar a ocasionar una diferencia en la velocidad de enfriamiento a lo largo del espesor de la pieza que podría inducir tensiones residuales y repercutir en las propiedades finales de la pieza conformada. Con el fin de minimizar este efecto, se procede a realizar una evacuación de calor por convección, bien sea natural o forzada. La convección forzada puede realizarse mediante una pulverización de agua en el flujo de aire con el objetivo de incrementar la transferencia de calor. Particularmente, en el caso de polímeros semicristalinos es necesario controlar el tiempo de enfriamiento para permitir que el material alcance una cristalinidad de equilibrio. Si el polímero no alcanza el estado de equilibrio cristalino y, posteriormente, es calentado a una determinada temperatura, se produciría un fenómeno de post-cristalización y se generarían unas contracciones que pueden dar lugar a distorsiones en la pieza. En

general, para el caso del PLA los tiempos de enfriamiento requeridos son superiores en comparación con otros polímeros (PET, PS) debido a su baja conductividad térmica.

Como se ha visto, el termoformado se realiza sobre un material reblandecido que posee una baja resistencia mecánica, por lo que no se requiere la utilización de grandes esfuerzos ni presiones, lo que permite la utilización de materiales más baratos para los moldes y menor robustez en la maquinaria utilizada para el procesado. Estas características permiten que el termoformado sea un proceso competitivo frente a otras técnicas en la obtención de piezas que no posean formas muy complejas.

## **2.5 Fractura de polímeros**

### **2.5.1 Mecanismos de fractura en polímeros**

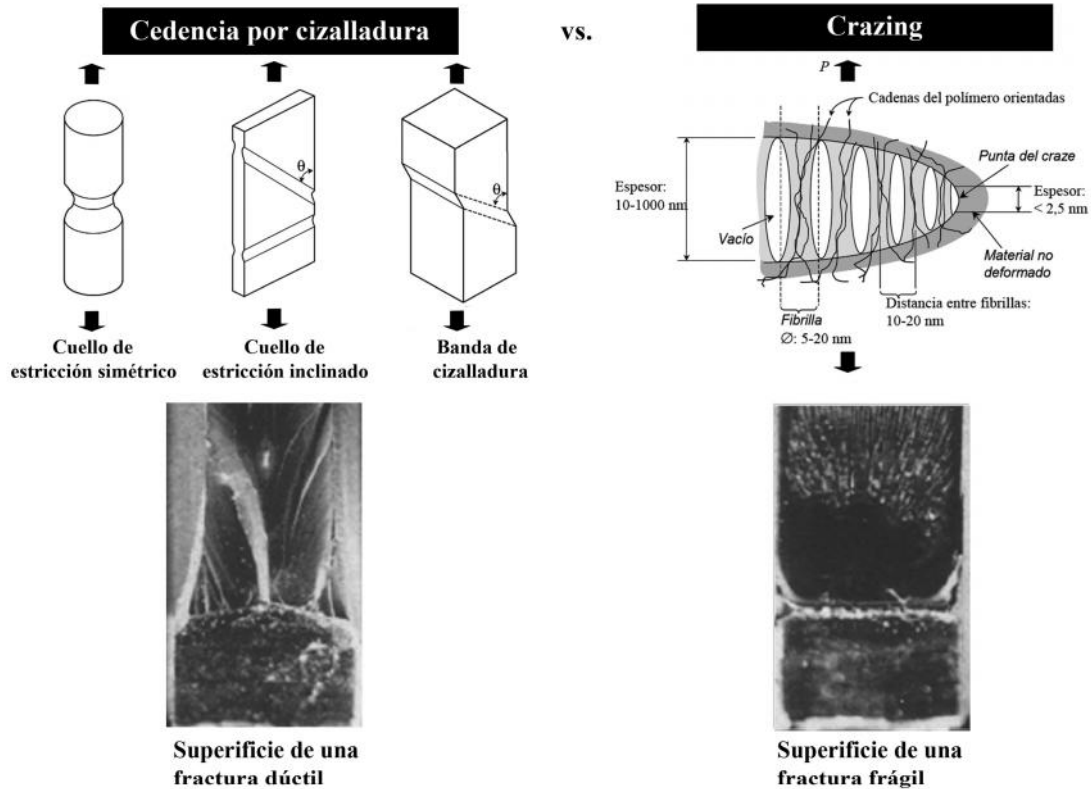
Se puede definir a la Fractura como la separación o fragmentación de un cuerpo sólido en dos o más partes, dando lugar a la creación de una nueva superficie. Es por ello que para que exista la fractura, se necesita que el material este sometido a cargas mecánicas que propicien la formación de una grieta y su posterior propagación, ocasionando la desintegración parcial o total del mismo.

En el proceso de fractura claramente se pueden identificar dos etapas. En una primera etapa ocurre la iniciación o activación de defectos aunque no se presenta un crecimiento de la grieta. Se considera que el comienzo de esta etapa, probablemente, se localiza en la zona correspondiente al límite elástico del material, si bien aún no ha sido claramente identificado [124]. En la segunda etapa se presenta el crecimiento de la zona deformada y de la grieta. La velocidad de propagación de la grieta no sigue un perfil lineal ya que, a medida que el proceso de fractura avanza, ésta se va incrementando de forma considerable, pudiendo llegar a finalizar con la propagación rápida de forma inestable que conllevaría a la falla catastrófica de la muestra.

El comportamiento de la grieta depende en gran medida de las propiedades del material, de la geometría de la pieza y del estado de tensiones a que ésta esté sometida. En general, se observan dos tipos de propagación de grieta diferentes, definidos por el grado de deformación desarrollado en la punta de la grieta, que determinan el tipo de fractura experimentado por un material. En el primer tipo, la grieta se propaga con muy poca deformación en su vértice, dando lugar a superficies lisas desde el punto de vista macroscópico, correspondiente a una fractura frágil. En este caso, la mayor parte de la energía acumulada en la muestra se emplea para la propagación de grieta. En el segundo tipo, por el contrario, la grieta se propaga como consecuencia del intenso campo de deformación plástica presente en su vértice, por lo cual una cantidad importante de la energía del proceso de fractura se emplea para alcanzar dicha deformación. Este tipo de comportamiento corresponde a una fractura dúctil.

La transición de comportamiento de fractura dúctil a frágil en polímeros está determinada por la competencia entre los micromecanismos que gobiernan el proceso de fractura: la cedencia por cizalladura (*shear yielding*) para la fractura dúctil y cedencia por cavitación (*crazing*) para el caso de fractura frágil, constituyendo la principal fuente de absorción de energía en el material (Figura 2.14). Ambos mecanismos envuelven deformación plástica localizada o inhomogénea del material producto del ablandamiento inducido por deformación y por consideraciones geométricas. La principal diferencia entre ellos es que el *shear yielding* ocurre a volumen constante mientras que el *crazing* ocurre con incremento del volumen. De ese modo y a diferencia del *shear yielding*, el *crazing* es un proceso de cavitación en el cual la etapa de iniciación requiere de la presencia de un componente dilatacional del tensor de tensiones. Los mecanismos de fractura frágil se ven favorecidos por una disminución de la temperatura, un incremento de la velocidad de ensayo y del espesor, así como también por la presencia de entallas agudas y/o por la aplicación de tratamientos térmicos de recocido.



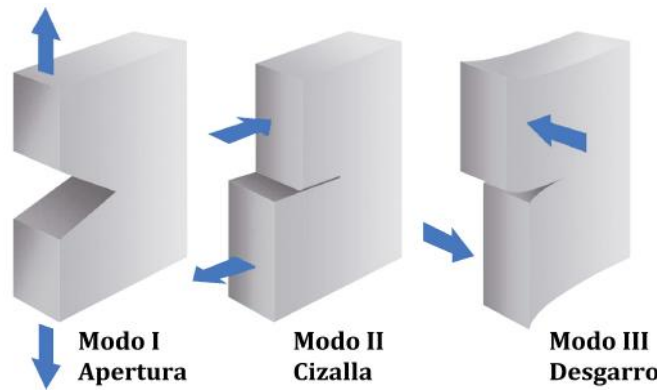


**Figura 2.14.** Representación esquemática de los procesos de cedencia por cizalladura (izquierda) y crazing (derecha) (Tomado y adaptado de las referencias [125, 126]).

## 2.5.2 Modos de fractura

Una grieta en un sólido puede verse sometida a tensión en tres modos diferentes (Figura 2.15):

- Modo I o modo de apertura en tracción, en el cual la grieta se abre debido a la aplicación de tensiones normales al plano de fractura
- Modo II o modo de apertura en cizalla, en el que debido a la aplicación de tensión cortante al plano de fractura, se producen desplazamientos longitudinales de las superficies en dicho plano y
- Modo III o modo de apertura en desgarro que corresponde al desplazamiento de las superficies de fractura en sentidos opuestos, debido a la aplicación de tensión cortante en planos diferentes al plano de fractura.



**Figura 2.15.** Representación esquemática de los tres modos de propagación de una grieta (Tomado de la referencia [115]).

Las propiedades a fractura de un material dependerán del modo en el que haya sido ensayado, encontrándose que la situación más compleja que se puede presentar corresponde a la combinación de los tres modos de agrietamiento anteriormente descritos. Sin embargo, muchos de los casos prácticos de fractura se pueden clasificar predominantemente en Modo I razón por la cual, en las variables que se analizan, se emplea el subíndice I para denotar que se trata de este modo de apertura.

### 2.5.3 Mecánica de la fractura

La mecánica de la fractura es la ciencia que estudia los mecanismos y procesos de propagación de grietas en sólidos, así como la distribución de tensiones y deformaciones que ocurren en un material agrietado o con discontinuidades, sometido a cierta tensión externa. La aplicación de la mecánica de la fractura sirve para determinar la tenacidad de los materiales y permite evaluar cómo ésta se ve afectada por la variación de diversos factores tales como: la estructura, la presencia de refuerzos, la temperatura o la velocidad de ensayo entre otros.

Actualmente, la mecánica de la fractura se divide en tres postulados fundamentales: la mecánica de la fractura elástica lineal (LEFM), la mecánica de la fractura elasto-plástica (EPFM) y la mecánica de la fractura post cedencia (PYFM). La diferencia principal entre estos tres postulados radica en el grado de deformaciones plásticas desarrolladas durante la fractura delante de la punta de la grieta.

## **LEFM**

La mecánica de la fractura elástica lineal (LEFM) se basa en la hipótesis de que la energía que se requiere para la fractura de una probeta se invierte en la propagación de la grieta, por lo que no considera que se puedan dar de forma extensiva procesos de deformación plástica en la punta de la grieta. Consecuentemente, este postulado sólo es aplicable a los casos donde la fractura ocurre dentro del rango de comportamiento elástico.

Para la aplicación de la LEFM existen dos enfoques básicos, el primero en términos de balance de energía y el segundo en términos del campo de tensiones. El criterio energético, basado en los trabajos desarrollados por Griffith [127], puede generalizarse en términos de un balance entre la energía disponible (suministrada fundamentalmente por las fuerzas externas), conocida como *tasa de liberación de energía* ( $G$ ), y la energía requerida para que ocurra la propagación o *tasa crítica de liberación de energía* ( $G_{IC}$ ), ésta última definida como

$$G_{IC} = \frac{\partial W_s}{\partial a} \quad (2.2)$$

donde  $G_{IC}$  es una medida de la tenacidad del material y  $W_s$  es el trabajo realizado para crear dos nuevas superficies. El criterio energético de fractura predice que para que ocurra propagación de grieta  $G$  tiene que ser igual o mayor que  $G_{IC}$ .

La otra aproximación para describir la fractura del material se desarrolló a partir del análisis del estado tensional alrededor de la punta de la grieta. Irwin [128] propuso un factor de intensidad de tensiones  $K$  que relaciona la intensidad de tensión cerca de la grieta con la carga aplicada y la geometría de la pieza. Para el modo I de fractura, este factor estaría definido de la siguiente forma:

$$K_I = Y \sigma_o \sqrt{a} \quad (2.3)$$

donde  $\sigma_o$  es la carga aplicada e  $Y$  es una función que depende del tamaño de la grieta y de la geometría de la probeta. En este caso, la grieta se propaga cuando  $K_I$  (ecuación 2.3) adquiere un valor que sea igual o superior a un valor crítico  $K_{IC}$ , siendo éste último una propiedad intrínseca del material, la tenacidad de fractura.

Tanto  $K_C$  como  $G_C$  están relacionados entre sí. En el modo I de fractura esta relación viene dada por:

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E^*} \quad (2.4)$$

donde  $E^*$ , para un estado de tensión plana ( $\sigma_{33} = 0$ ), corresponde al módulo elástico ( $E$ ) y, para un estado de deformación plana ( $\varepsilon_{33} = 0$ ), a  $E \cdot (1 - \nu^2)$  (siendo  $\nu$  el coeficiente de Poisson).

### **EPFM**

Para los procesos de fractura que conlleven una deformación plástica significativa, se desarrolló la mecánica de la fractura elasto-plástica (EPFM). Esta teoría introduce la consideración de fenómenos de enromamiento previo a la propagación estable de grieta. Como resultado de esos procesos de enromamiento, el tamaño de la zona plástica no puede ser despreciada debido a que durante su formación se absorbe una considerable cantidad de energía, lo que inhabilita la aplicación de la LEFM.

La EPFM se basa en el concepto de la integral  $J$  desarrollado por Rice [129]. La integral  $J$  para materiales elásticos no lineales puede definirse como una integral de contorno que expresa la energía necesaria para crear nuevas superficies de fractura en un cuerpo sometido a una tensión. Según este postulado, el crecimiento de la grieta tiene lugar cuando  $J$  alcanza un valor crítico  $J_C$ . El valor de  $J_C$  tiene en cuenta la pérdida de linealidad entre la tensión y la deformación en la punta de la grieta.

### **PYFM**

Como se ha visto, la aplicación de la LEFM y la EPFM sólo es válida en la caracterización de materiales frágiles y en aquellos que desarrollan un cierto nivel de deformación en la punta de la grieta respectivamente [130]. Por tanto, ninguna de ellas puede aplicarse a aquellos materiales que presentan una gran ductilidad y en los que ocurre la completa cedencia antes del inicio de propagación de la grieta [131]. Para evaluar el comportamiento a fractura de estos materiales se desarrolló

la mecánica de la fractura post-cedencia (PYFM), la cual establece que la propagación de la grieta transcurre siempre a través de una zona que ha sufrido previamente una deformación plástica completa.

El método utilizado para la caracterización de materiales que presentan fractura post-cedencia se basa en la aplicación del concepto del trabajo esencial de fractura (EWF).

#### 2.5.4 Trabajo esencial de fractura (EWF)

El concepto del trabajo esencial de fractura (EWF) se desarrolló en base a los estudios fundamentales de Broberg en 1968 [130], así como por los trabajos realizados más tarde por Cotterell y Reddel en 1977 [132]. Inicialmente, el método se aplicó a láminas delgadas de materiales metálicos, siendo extendido posteriormente a polímeros dúctiles gracias a los estudios publicados por Mai y Cotterell a finales de los 80's [133].

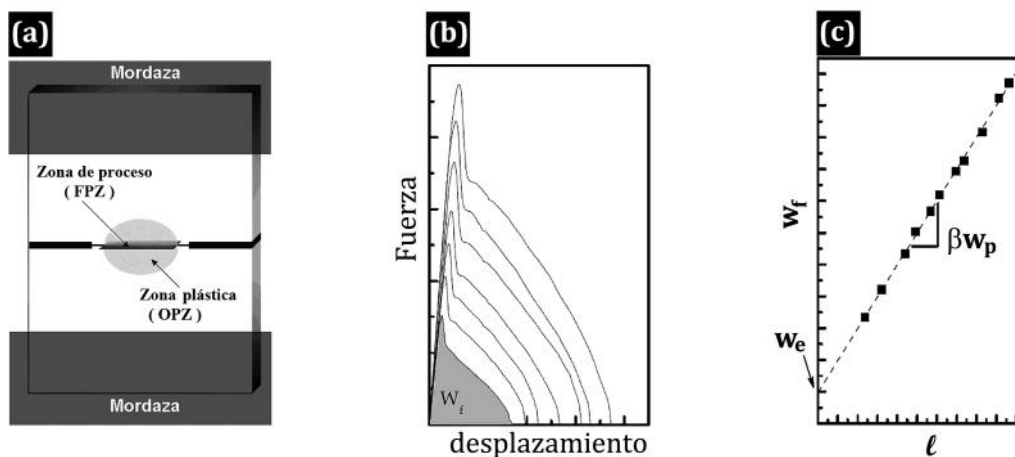
El concepto del EWF se basa en la separación de la energía asociada durante la fractura dúctil ( $W_f$ ) en dos términos: uno que tiene lugar en la superficie de fractura (denominado esencial,  $W_e$ ) y que representa la energía envuelta en la creación de dos nuevas superficies durante la propagación de la grieta. El segundo término es  $W_p$ , llamado trabajo no esencial o plástico, comprende a otras fuentes de energía utilizadas durante la fractura durante el desarrollo de procesos de deformación plástica, disipación de calor, etc. El trabajo esencial, al estar relacionado con la creación de nuevas superficies, es proporcional al área de la zona de proceso de fractura (FPZ):  $W_e \propto \ell t$ , mientras que el trabajo plástico es proporcional al volumen de la zona plástica exterior (OPZ):  $W_p \propto \ell^2 t$ , siendo  $\ell$  la longitud de ligamento,  $t$  el espesor. Estos tres términos se relacionan a través de la siguiente expresión:

$$W_f = W_e + W_p = w_e \ell t + w_p \ell^2 t \quad (2.5)$$

En esta expresión,  $w_e$  es el trabajo esencial específico de fractura, el cual está relacionado con la energía necesaria para la cedencia y rotura del ligamento [133];  $w_p$  es el trabajo plástico específico, o sea la energía disipada en la OPZ por área de volumen y el coeficiente  $S$  es un factor de forma para la corrección del volumen de la OPZ (Figura 2.16 (a)). Dividiendo ambos miembros de la ecuación 3 por la sección transversal del ligamento ( $\ell \times t$ ) se obtiene una relación lineal entre la energía específica de fractura ( $w_f$ ), encontrada mediante integración numérica del área bajo la curva  $F-d$  (Figura 2.16 (b)), y la longitud de ligamento con la siguiente forma:

$$\frac{W_f}{\ell t} = w_f = w_e + S w_p \ell \quad (2.6)$$

Esta relación permite la determinación de los valores del trabajo esencial específico de fractura ( $w_e$ ) y el término plástico ( $\beta w_p$ ) como la ordenada en el origen y la pendiente de la regresión lineal obtenida al representar los valores de  $w_f$  frente a  $\ell$ , obtenidos de una serie de probetas fracturadas con diferentes longitudes de ligamento (Figura 2.16 (c)).



**Figura 2.16.** (a) Esquema de una probeta DDENT donde se muestra la localización de la zona de proceso y de la zona plástica. (b) Forma de las curvas  $F-d$ . (c) Regresión lineal entre  $w_f$  y  $\ell$  (Tomado y adaptado de las referencias [134] y [115]).

Para poder aplicar el concepto del EWF, se tiene que cumplir cuatro requerimientos básicos, que son:

- (i) Durante la fractura, entre muestras con diferente longitud de ligamento debe existir regularidad geométrica, visible en la semejanza de las curvas de los diagramas fuerza-desplazamiento ( $F-d$ ) (Figura 2.16 (b)).
- (ii) El ligamento se encuentra completamente en cedencia antes de que comience la propagación de la grieta.
- (iii) La longitud de ligamento controla el tamaño de la zona plástica y el volumen de esta zona es proporcional al cuadrado de  $\ell$ .
- (iv) La fractura ocurre bajo condiciones de tensión plana, por lo que  $w_e$  y  $\beta w_p$  son independientes de la longitud de ligamento.

Para satisfacer estos requerimientos y por lo tanto mantener la linealidad entre  $w_f$  y  $\ell$ , como se expresa en la ecuación 2.6, se recomienda que las longitudes de ligamento se encuentren dentro de un rango comprendido entre un valor límite máximo y mínimo para  $\ell$  según:

$$(3-5 t, 5 \text{ mm}) < \ell < (W/3) \quad (2.7)$$

Donde  $W$  es el ancho de la probeta DDENT. Con el límite superior se pretende garantizar que el tamaño de la zona plástica no se vea afectado por los límites laterales de la muestra (efecto borde) y, por tanto, la deformación plástica esté confinada al área del ligamento. No obstante, aunque algunos autores consideran que este valor es demasiado conservativo ya que ellos han logrado buenas regresiones lineales empleando longitudes de ligamento que superan el valor de  $W/3$  [134-137]. El límite inferior garantiza que la región del ligamento en todas las muestras se encuentre en un estado de tensión plana puro y no en un modo de deformación plana o en modo mixto (combinación de tensión plana y deformación plana) en cuyos casos  $w_e$  y  $w_p$  dependen de la longitud de ligamento. La comprobación del estado tensional en las muestras puede realizarse a través de la aplicación del criterio de Hill [138]. Este criterio consiste en la evaluación de la tensión neta en la sección del ligamento ( $\sigma_{max}$ ) cuando se alcanza la carga máxima y en la comparación de estos valores con el valor teórico máximo posible esperable

bajo un estado de tensión plana ( $1.15 \sigma_y$ ). De acuerdo con el criterio de Hill, aquellas muestras DDENT que tengan un valor de  $\sigma_{max}$  por encima de este límite no se encuentran bajo condiciones de tensión plana, lo que indica que el desarrollo de la zona plástica se encuentra restringido. Sin embargo, existen numerosos casos en los que el criterio de Hill no se cumple, por lo que se ha revisado el protocolo de la ESIS [139], incluyéndose la recomendación de que se acepten todos los valores que caigan dentro del rango comprendido por la media de  $\sigma_{max} \pm 10\%$ , garantizando así la uniformidad del estado tensional. En este trabajo se aplica el criterio establecido del 10 % por el protocolo de la ESIS.



### **Materiales y Métodos Experimentales**

La ejecución de este trabajo implicó la preparación de un grupo de films de PLA y de PLA reforzado con arcilla, así como la aplicación de diferentes tratamientos termomecánicos a los mismos. Como matrices, se utilizaron dos grados comerciales de PLA con un tamaño molecular similar pero de diferente proporción de enantiómero L-láctico. La nanoarcilla elegida fue una montmorillonita organomodificada comercial.

El mezclado de la montmorillonita con el PLA se realizó mediante extrusión doble husillo, obteniéndose unos masterbatches concentrados en arcilla que fueron utilizados para preparar los films de nanocompuesto. Los films se obtuvieron utilizando dos vías de procesamiento diferente: extrusión monohusillo y extrusión doble husillo, ambas seguidas de un calandrado. En los films se varió la matriz polimérica, la concentración de nanoarcilla y, en algunos casos, para favorecer el proceso de cristalización, se adicionó un agente nucleante en forma de masterbatch en base PLA.

A todos los films se les aplicó un tratamiento térmico que permitió el estudio de los materiales en dos estados: rejuvenecido (después del tratamiento) y envejecido (antes del tratamiento). Adicionalmente, con miras a la aplicación de estos films en la fabricación de piezas termoconformadas, se realizó la simulación de un proceso de termoconformado. A continuación se realiza una descripción detallada de los aspectos experimentales relacionados con el proceso de obtención de los films. También, se describen la nomenclatura utilizada, los tratamientos termomecánicos aplicados y las principales técnicas de caracterización empleadas para evaluar los efectos producidos por las variables en estudio.

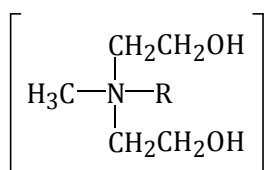
## 3.1 Materiales

### 3.1.1 PLA

Se usaron dos grados comerciales de poli (ácido láctico) (PLA) provenientes de la casa NatureWorks LLC comercializados como NatureWorks® PLA Polymer 2002D y 4032D, ambos suministrados en forma de granza. Estos dos grados de PLA se eligieron siguiendo el criterio de que, para un tamaño molecular similar, tuvieran diferente proporción de enantiómero L-láctico. El PLA 2002D y el PLA 4032D tienen, respectivamente, un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de 212 kDa y 217 kDa y un 96.4 % y 98.0 % en masa de enantiómero L [26, 27]. En adelante, para referirnos a cada una de estos dos grados se pondrá la palabra *PLA* seguido del % de enantiómero L y de la letra *V* (en referencia a la granza virgen), es decir PLA96*V* y PLA98*V*.

### 3.1.2 Montmorillonita

Como segunda fase se utilizó una arcilla comercial de la firma Southern Clay Products, Cloisite® 30B (en adelante C30B), suministrada en forma de polvo. La C30B es una montmorillonita natural que ha sido modificada con un 30 % de una sal cuaternaria de amonio, el cloruro de metil-R-bis-2-hidroxiethylamonio (Figura 3.1), con la finalidad de incrementar la distancia entre las laminillas de silicato y para mejorar la compatibilidad con la matriz polimérica. El espaciado interlaminar ( $d_{001}$ ) reportado por el fabricante para la C30B es de 18.5 Å ref [140].



Donde R es una cadena carbonada formada por ~65 % C18, ~30 % C16 y ~5% C14

**Figura 3.1.** Estructura química del cloruro de metil-R-bis-2-hidroxiethylamonio (Tomado de la referencia [140]).

### 3.1.3 Agente nucleante

En algunas formulaciones, se utilizó un masterbatch que actúa como agente nucleante para PLA de la firma SUKANO, comercializado como SUKANO® PLA na S516, suministrado en forma de granza. Este masterbatch, en adelante agente nucleante o simplemente *an*, tiene como polímero base un grado de PLA de la firma NatureWorks. Respecto a los aditivos presentes en el masterbatch, debido a que es un producto comercial, el fabricante sólo indica que son agentes nucleantes orgánicos. Se empleó la dosis recomendada por el fabricante para el uso de este masterbatch que es de un 5% en peso [141].

### 3.1.4 Preparación de masterbatches concentrados de Cloisite 30B

La obtención de los films de nanocompuestos mediante el mezclado en fundido de la arcilla y el PLA presenta dos inconvenientes:

- (i) El mezclado físico y la distribución homogénea de la arcilla en la matriz polimérica fundida, debido a su estado físico y su carácter hidrofílico, requiere de la ejecución de varios pases de extrusora [17, 47].
- (ii) El PLA experimenta degradación durante el procesado, viéndose afectadas sus propiedades, lo que podría contrarrestar el efecto producido por la fase reforzante [23, 25].

Para superar esos inconvenientes, antes de proceder a la obtención de los films de nanocompuesto, se prepararon masterbatches concentrados con aproximadamente un 10 % en peso de Cloisite 30B para cada matriz. Estos masterbatches se utilizaron en una subsiguiente etapa de procesado para, mediante dilución con granza virgen, obtener los films de nanocompuestos. De ese modo, se garantizó una distribución homogénea de la arcilla al mismo tiempo que se minimizó la fracción de PLA reprocesado en más de una ocasión.

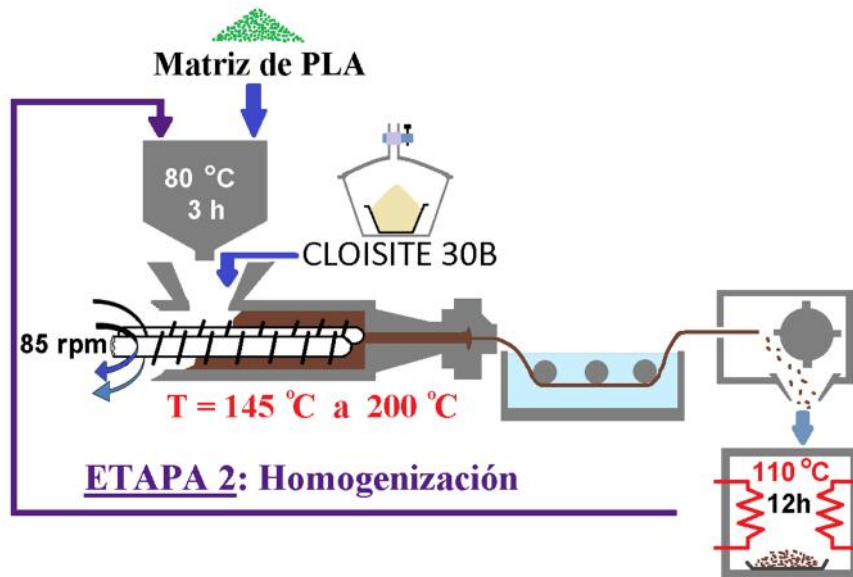
La preparación de los masterbatches se realizó mediante un proceso de extrusión doble husillo, similar al esquematizado en la Figura 3.2, llevando a cabo dos etapas de procesado: (i) mezclado inicial de la arcilla y la matriz de PLA, (ii)

homogeneización del masterbatch. El mezclado se realizó en una extrusora de doble husillo co-rotante Collin Knetter 25X36D (relación longitud/diámetro,  $L/D = 36$  mm y  $D = 25$  mm). El perfil de temperaturas utilizado en la extrusora fue de 145 °C en la zona de alimentación hasta 200 °C en la boquilla. Previo al procesado, se realizó el secado de todos los materiales para evitar la posible degradación por hidrólisis del PLA. El secado del PLA se realizó en un deshumidificador Piovan DSN 560 HE (punto de rocío -40 °C) mientras que la Cloisite 30B se secó en un desecador acoplado a una manta calefactora JP Selecta. En los dos casos el secado se realizó a 80 °C durante tres horas. El PLA que se encontraba dentro del deshumidificador fue dosificado directamente a la extrusora doble-husillo a través de un sistema de control para mantener una alimentación homogénea. Por su parte, la arcilla se dosificó manualmente a intervalos constantes. A la salida de la boquilla, el filamento polimérico se enfrió mediante un baño de agua y fue cortado en forma de grana.

Seguidamente, debido a que la matriz de PLA se encontraba en estado amorfo, se recrystalizaron las mezclas preparadas para evitar problemas de apelmazamiento en la tolva de alimentación durante la posterior etapa de homogeneización. La recrystalización se realizó en una estufa a 110 °C durante 12 horas. Finalmente, utilizando nuevamente el deshumidificador PIOVAN y el sistema automático de dosificación, se realizó el segundo proceso de extrusión para la homogeneización de los masterbatches en las mismas condiciones que en la etapa de mezclado.

Cabe destacar que, adicionalmente y utilizando el mismo procedimiento descrito anteriormente para la producción de los masterbatches de nanocompuesto, se procesó un masterbatch de cada grado de PLA pero sin nanoarcilla. Este masterbatch sin arcilla se utilizará para preparar films de PLA sin nanoarcilla que contengan una proporción de PLA reprocesado equivalente a la que tienen los films de nanocompuestos. Estos films se usarán como blancos para determinar el efecto del reprocesado en las propiedades mecánicas, térmicas y a fractura del PLA. En la tabla 3.1 se muestra un resumen de todos los masterbatches preparados, indicándose también su composición nominal.

## ETAPA 1: Mezclado



**Figura 3.2.** Esquema del proceso de preparación de los masterbatches concentrados de Cloisite 30B.

**Tabla 3.1.** Relación de masterbatches preparados y su composición nominal

Matriz	Masterbatch	Cloisite 30B (% en peso)	
		Nominal	Real <sup>a</sup>
PLA2002D	PLA96-C10	10	9.2
	PLA96-X2	0	0
PLA4032D	PLA98-C10	10	9.4
	PLA98-X2	0	0

<sup>a</sup> Determinado mediante calcinación (ver apartado 3.4.2)

## 3.2 Métodos de preparación de los films

Los films se obtuvieron mediante un proceso de extrusión calandra siguiendo dos vías de procesamiento diferentes: extrusión monohusillo y extrusión doble husillo. El proceso de extrusión monohusillo se usó para preparar films de PLA. Por su parte, el proceso de extrusión doble husillo, debido a su mayor capacidad de mezclado dispersivo y distributivo, se usó para preparar los films de nanocompuesto. En todos los casos, se realizó un secado de los materiales previo al procesado. Las condiciones de secado empleadas así como el perfil de temperaturas en la extrusora fueron los mismos que se emplearon para la preparación de los masterbatches (ver apartado 3.1.4). A continuación se realiza

una descripción de los aspectos que son particulares para cada uno de estos dos procesos.

### 3.2.1 Preparación de films de PLA

Con el propósito de caracterizar las matrices sin modificar, se prepararon dos films empleando granza virgen de cada grado de PLA como materia prima. Adicionalmente, se preparó un tercer film obtenido a partir de la mezcla física formada por un 95 % en masa de granza del *PLA98V* y un 5 % en masa del agente nucleante.

En la preparación de cada uno de estos tres films se empleó una sola etapa de procesamiento. El equipo de extrusión-calandra utilizado, similar al representado en la figura 3.3, estuvo compuesto por una extrusora monohusillo Collin Teach-Line® E16T (L/D= 25, D=16 mm) acoplada a una calandra Collin Teach-Line® CR72T. La velocidad de giro del husillo fue de 50 r.p.m. A la salida de la boquilla se colocó un cabezal de extrusión de perfil plano de 10 cm de ancho con espesor de labios variable. La separación de los labios del cabezal se ajustó a 0.40 mm, aproximadamente un 10 % por encima del espesor nominal buscado tal como recomienda el proveedor de la resina. El calandrado de los films se llevó a cabo a una temperatura de los cilindros de 50 °C, controlada mediante un atemperador PIOVAN TW9.

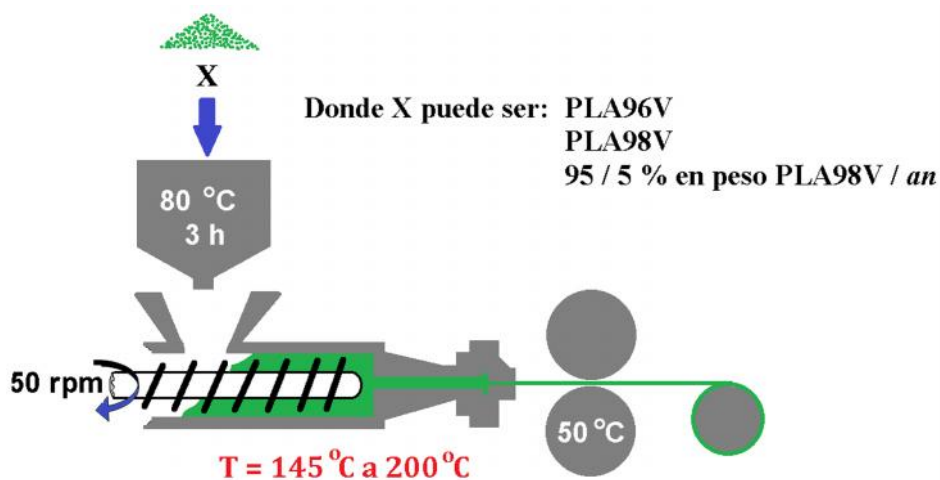


Figura 3.3. Esquema del proceso de extrusión monohusillo

### 3.2.2 Preparación de films de PLA/o-MMT

Los films de nanocompuesto se obtuvieron mediante dilución de los masterbatches con granza virgen de su correspondiente matriz de PLA. En el caso del PLA98V, además, se le adicionó un 5 % en peso del agente nucleante. Se prepararon dos films de nanocompuesto por cada grado de PLA con una concentración final de o-MMT de un 0.5 y un 2.5 % en masa. Para ello, se prepararon dos mezclas físicas para cada matriz con proporciones nominales matriz/masterbatch de un 95/5 y un 75/25 % en peso. Las proporciones exactas de arcilla se calcularon a partir de la composición de o-MMT en los masterbatches determinada por calcinación (Tabla 3.1).

El equipo de extrusión-calandra utilizado, similar al representado en la figura 3.4, estuvo compuesto por la extrusora doble husillo co-rotante Collin Knetter 25X36D a la que se le acopló la calandra Collin Teach-Line® CR72T. La velocidad de giro del husillo fue de 85 r.p.m. A la salida de la boquilla se colocó un cabezal de extrusión de perfil plano de 12 cm de ancho con espesor de labios variable. La separación de los labios del cabezal y las condiciones de calandrado fueron similares a las utilizadas para la obtención de los films de PLA (sección 3.3.1).

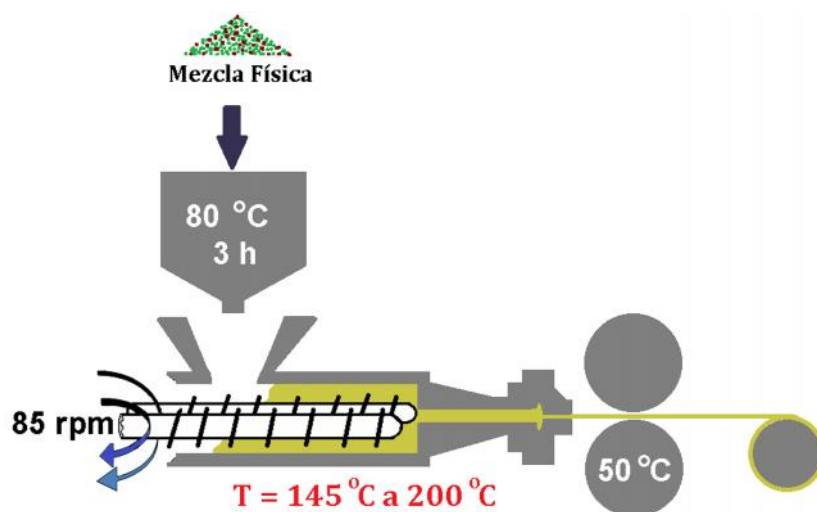


Figura 3.4. Esquema del proceso de extrusión doble husillo

Adicionalmente, se prepararon films de cada matriz con el masterbatch de PLA reprocesado sin nanoarcilla utilizando idénticas condiciones y proporciones que para los films de PLA reforzadas con nanoarcilla, para tener en cuenta posibles efectos de la degradación por el procesado [24, 142]. Estos films se utilizaron como blancos de los compuestos.

### 3.2.3 Nomenclatura utilizada para determinar los distintos films preparados

En la tabla 3.2 se muestra un resumen de todos los films preparados junto con su composición y su espesor nominal. Además, se señala el proceso de extrusión utilizado para su preparación.

**Tabla 3.2** Relación de materiales preparados, su composición nominal y vía de procesamiento seguida para su obtención

Films preparados	Composición			Método de Procesado	Espesor nominal (mm)
	<i>C30B</i> (% en peso)	PLA reprocesado <sup>1</sup> (% en peso)	<i>an</i> (% en peso)		
<i>PLA96</i>	0	0	0	Extrusión monohusillo	0.35
<i>PLA98</i>	0	0	0		
<i>an-PLA98</i>	0	0	5		
<i>PLA96-C0.5</i>	0.5	5	0	Extrusión doble husillo	0.40
<i>PLA96-C2.5</i>	2.5	25	0		
<i>PLA96-B0.5</i>	0	5	0		
<i>PLA96-B2.5</i>	0	25	0		
<i>an-PLA98-C0.5</i>	0.5	5	5		
<i>an-PLA98-C2.5</i>	2.5	25	5		
<i>an-PLA98-B0.5</i>	0	5	5		
<i>an-PLA98-B2.5</i>	0	25	5		

<sup>1</sup> Calculado a partir del contenido de PLA en el masterbatch de *C30B* utilizado para preparar los nanocompuestos

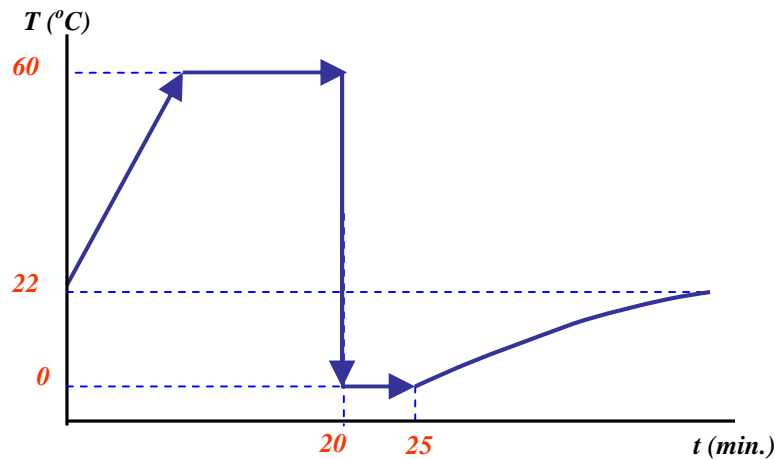
## 3.3 Tratamientos termo-mecánicos aplicados a los films

### 3.3.1 Tratamiento térmico de rejuvenecimiento

Para provocar un rejuvenecimiento de los films, se aplicó un tratamiento térmico (Figura 3.5) que consistió en un calentamiento a la temperatura de 60 °C durante

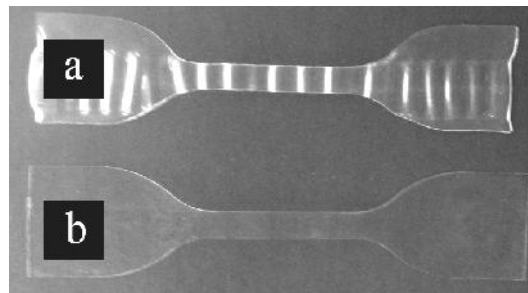


20 minutos seguido de un brusco enfriamiento por inmersión en un baño de agua helada (temple) [143, 144]. Este tratamiento permitió el estudio de los films en dos estados diferentes: envejecido (antes del tratamiento) y rejuvenecido (después del tratamiento).



**Figura 3.5.** Diagrama del tratamiento térmico de temple aplicado a los films.

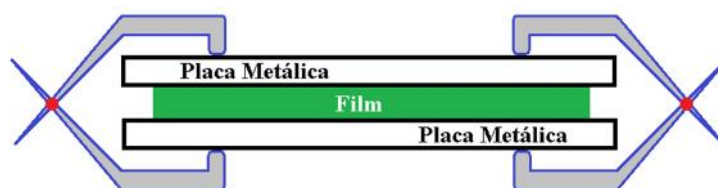
Cuando el tratamiento térmico de rejuvenecimiento se aplica directamente sobre probetas se produce una contracción que conduce a la deformación de las mismas, como puede apreciarse en la figura Figura 3.6 (a).



**Figura 3.6.** (a) Efecto del tratamiento térmico de rejuvenecimiento cuando es aplicado directamente a las probetas. (b) Probeta troquelada a partir de los trozos de films rejuvenecidos.

Para evitar este efecto, en lugar de aplicar el tratamiento sobre las probetas se utilizaron trozos enteros de los films de aproximadamente 20 cm de largo. Los trozos de film se colocaron entre dos placas metálicas de acero inoxidable de  $20 \times 20 \text{ cm}^2$  formando un sándwich que fue aprisionado con pinzas, similar al esquematizado en la figura 3.7. Después del tratamiento térmico de

rejuvenecimiento se procedió al troquelado de las probetas, obteniéndolas libres de defectos como se puede apreciar en la figura 3.6 (b).



**Figura 3.7.** Representación esquemática del montaje realizado para la aplicación del tratamiento térmico a los films.

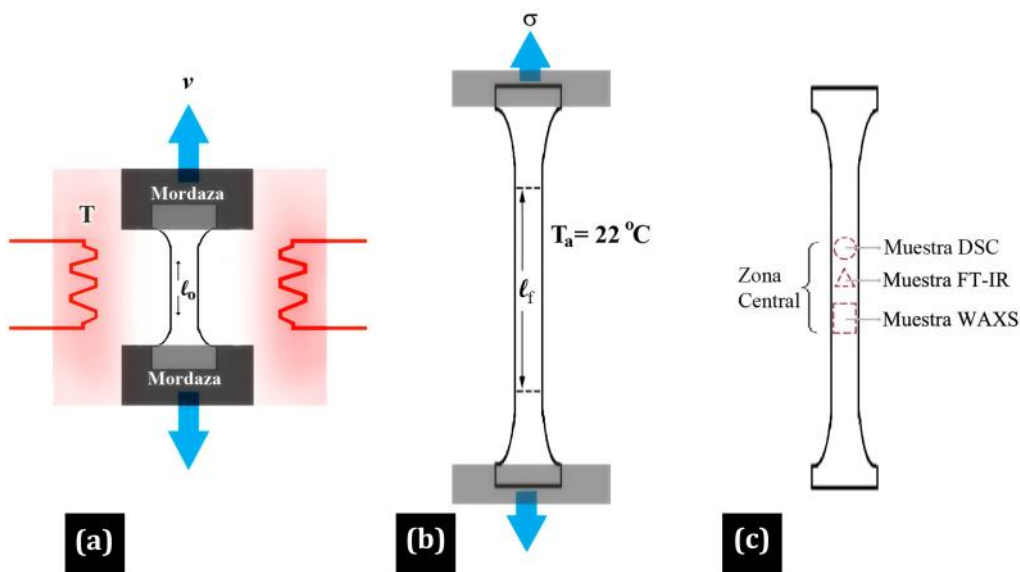
### 3.3.2 Simulación de un proceso de termoconformado

Se realizó una simulación de un proceso de termoconformado con miras a la posible aplicación de los films para la fabricación de envases mediante esta vía de procesamiento. En particular, se buscó información relacionada con el comportamiento de los films durante el proceso de termoconformado, así como también sobre el efecto de la orientación inducida durante el procesamiento en las propiedades de los materiales.

El estudio del comportamiento de los films durante el termoconformado se realizó mediante ensayos de tracción uniaxial (Figura 3.8), desarrollados en dos etapas: (i) a diferentes temperaturas y (ii) a diferentes velocidades de separación de mordazas. Los ensayos se realizaron en una máquina universal de ensayos Galdabini Sun 2500 (Italia) a la que se le acopló una cámara climática Eurotherm 2408 (Italia) con control automático de temperatura de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Se emplearon probetas de tracción halterio con geometría estándar tipo IV, de acuerdo con la norma ASTM D-638, cortadas en la dirección principal de extrusión de los films (MD) (ver apartado 3.4.6). Las probetas se colocaron dentro de la cámara climática a la temperatura de ensayo y se dejó transcurrir un tiempo de precalentamiento de 10 minutos, suficiente para que se alcanzara el equilibrio térmico. Seguidamente se realizó el ensayo, registrándose la curva de tensión-deformación.

En la primera etapa, se realizaron ensayos a 10 mm/min. y a las temperaturas de 50 y 70 °C, correspondientes a 10 °C por debajo y por encima de la  $T_g$  respectivamente. En este experimento sólo se utilizaron probetas de los films de

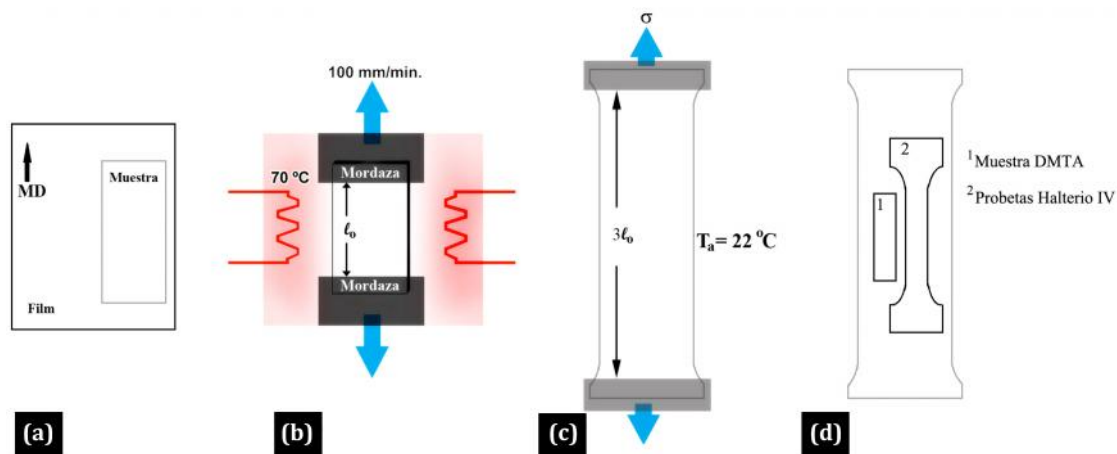
PLA. En la segunda etapa, se fijó la temperatura a 70 °C y se realizaron ensayos a tres velocidades de deformación diferentes (1, 10 y 100 mm/min.). Es necesario aclarar que en los ensayos realizados a 70 °C en ningún caso se llegó hasta rotura de la muestra. Por esa razón, se controló la deformación hasta llegar a un 200 % y, excepcionalmente, en algunos casos hasta un 400%. En ese momento se detuvo el ensayo y se procedió al enfriamiento rápido de las probetas manteniendo la tensión.



**Figura 3.8.** Representación esquemática de la simulación del proceso de termoconformado realizada mediante ensayos de tracción uniaxial: ensayo de tracción a diferentes temperaturas y velocidades de separación de mordazas (a), enfriamiento de las muestras estiradas (b) y obtención de muestras a partir de las probetas postmortem para las caracterización mediante DSC, FT-IR y WAXS (c).

Finalmente, para conocer los posibles efectos del proceso de termoconformado en las propiedades del material, se prepararon y caracterizaron muestras de los films orientadas uniaxialmente. El procedimiento seguido en este caso se esquematiza en la figura 3.9. Las muestras de partida, trozos rectangulares de films de aproximadamente 125x40 mm<sup>2</sup> (largo x ancho) con la dimensión mayor paralela a la dirección MD, se cortaron de la zona lateral de los films (Figura 3.9 (a)). Estas muestras se estiraron a 70 °C y 100 mm/min. hasta alcanzar un 200 % de deformación. En ese momento se detuvo el estiramiento y se procedió al enfriamiento rápido de las muestras manteniendo la tensión. Las muestras orientadas se usaron para preparar probetas para las caracterizaciones mecánica y

termo dinamomecánica (Figura 3.9 (d)). En adelante, se adicionarán las letras “st” a la nomenclatura descrita en el apartado 3.3.3 para hacer referencia a estas muestras orientadas.



**Figura 3.9.** Representación esquemática del proceso de orientación uniaxial de los films: obtención de las muestras de partida (a), proceso de estirado (b), enfriamiento de las muestras estiradas (c) y obtención de las probetas para las caracterizaciones mecánica y termodinamomecánica (d).

### 3.4 Técnicas experimentales de caracterización

#### 3.4.1 Determinación del tamaño molecular

El tamaño molecular se determinó mediante cromatografía de permeabilidad en gel (GPC). Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente ( $22 \pm 1$  °C) en un cromatógrafo Agilen Technologies 1260 Infinity acoplado a una columna PLHFIgel. Las muestras se tomaron de la zona lateral de los films, similar a la que se empleó para obtener las probetas para la caracterización mecánica (ver apartado 3.4.6). Como eluyente se empleó el 1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanol (HFIP), previamente dopado con trifluoracetato de sodio (en una concentración de 6.8 mg/L) para evitar el efecto polielectrolito. El flujo se estableció en 0.5 mL/min. Se inyectaron 100  $\mu$ L de muestra con una concentración másica aproximada de 0.2 %. A partir de los cromatogramas se determinaron los valores promedio de las masas moleculares  $M_n$ ,  $M_w$  y  $M_z$ . El índice de polidispersidad (PDI) se cálculo a partir de la siguiente relación:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (3.1)$$

No obstante, en algunos casos no fue posible realizar la caracterización mediante GPC por lo que, basados en la relación inversa existente entre la fluidez del PLA y su peso molecular, publicada previamente por investigadores de nuestro grupo [24], se recurrió a la determinación del índice de fluidez (MFI) como vía alternativa para evaluar indirectamente el tamaño molecular.

Mediante la determinación del índice de fluidez (MFI) se caracterizaron los materiales de partida, correspondientes a la granza virgen de cada grado de PLA y al agente nucleante, así como a todos los films preparados. En el caso de los films, además, fue necesario realizar una etapa de triturado en un molino para plásticos. Previo a las mediciones, todas las muestras se dejaron en un desecador acoplado a una manta calefactora JP Selecta conectada al vacío durante 12 h a 55 °C.

El MFI se determinó según la norma ASTM D-1238, utilizando un plastómetro CEAST 684. Las mediciones se llevaron a cabo empleando una carga de 2.16 kg a una temperatura de 210 °C. Para cada material, se obtuvieron 10 muestras cortadas de forma automática a intervalos de 10 segundos. Para el cálculo del MFI se empleó la siguiente expresión:

$$MFI = 60 \times m_{10} \quad (3.6)$$

donde  $m_{10}$  corresponde a la masa promedio de los diez cortes realizados por cada muestra. El MFI se expresó en g/10 min., reportándose además la desviación estándar de los resultados obtenidos.

### 3.4.2 Determinación del contenido de nanoarcilla

El porcentaje en peso de arcilla ( $W_{o\text{-MMT}}$ ) se determinó según la norma ISO 3451-1 aplicando el método A (calcinación directa). Con este método se encontró el contenido exacto de arcilla en los masterbatches, el cual fue utilizado para calcular las proporciones de las mezclas descritas en el apartado 3.3.2. Así mismo, una vez preparados los films de PLA/o-MMT, la calcinación se utilizó para encontrar la

concentración final de arcilla. En este caso, previo al ensayo de cenizas fue necesario realizar una etapa de molido para reducir el tamaño de las muestras. En todos los casos se utilizó una masa de muestra de aproximadamente 10 g de material. Las muestras se colocaron dentro de un crisol y, seguidamente, se procedió a su calcinación. La calcinación se realizó en dos pasos, primero se calcinó lentamente en un mechero Bunsen hasta que las muestras se carbonizaron completamente. Posteriormente, las muestras carbonizadas se colocaron en un horno mufla selecta 367P.E. a una temperatura de 600 °C durante 3 h. A esta temperatura, el modificador orgánico se degrada completamente por lo que las cenizas corresponden únicamente a la arcilla. El porcentaje en peso de arcilla se calculó mediante la siguiente expresión:

$$w_{MMT} = \frac{m_r}{m_m} \times 100 \quad (3.2)$$

donde  $m_r$  y  $m_m$  corresponden a la masa de las cenizas y a la masa de la muestra respectivamente. Se realizaron tres replicas por cada material caracterizado, pudiendo determinarse la desviación estándar.

### 3.4.3 Caracterización morfológica

En este trabajo se realizó la caracterización morfológica de los nanocompuestos preparados y, además, de las probetas postmortem de la simulación del proceso de termoconformado. La morfología de los nanocompuestos se determinó mediante difracción de rayos-X de grandes ángulos (WAXS). En la caracterización morfológica de las probetas postmortem, además de WAXS, se utilizó espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR). A continuación se realiza una descripción detallada de cada una de las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización morfológica.

#### Difracción de Rayos X a grandes ángulos (WAXS)

Las mediciones por difracción de rayos X de grandes ángulos (WAXS) se realizaron en un difractómetro de rayos-X D4 Endeavor, con una radiación  $\text{CuK}\alpha$ , longitud de onda ( $\lambda$ ) de 0.154 nm, y operando a un voltaje de 40 kV con una intensidad de 40 mA. Las muestras de los nanocompuestos se tomaron directamente de la zona

lateral de los films, similar a la esquematizada en la figura 3.9 (a). En el caso de las probetas postmortem de la simulación del termoconformado, las muestras se tomaron de la zona central de las mismas (Figura 3.8 (c)). Los ensayos de WAXS se realizaron a temperatura ambiente ( $22 \pm 1$  °C) y en un intervalo  $2\theta$  desde  $2$  hasta  $20^\circ$  y una velocidad de barrido de 8 s/paso. Para el cálculo de la distancia interlaminar ( $d_{001}$ ) se aplicó la ley de Bragg:

$$d_{001} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.3)$$

El índice de cristalinidad de cada muestra, ( $\chi_c$ ), se puede determinar a partir de la siguiente expresión:

$$\chi_c = \frac{S_c}{S_c + S_a} \quad (3.4)$$

donde  $S_c$  corresponde a la suma de las áreas correspondientes a los picos cristalinos y  $S_a$  al área del halo amorfo.

### **Espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FT-IR)**

La espectroscopia de infrarrojos se realiza en un espectrofotómetro FTIR Nicolet 6700. Los espectros se toman directamente sobre las muestras (Figura 3.8 (c)) de las probetas postmortem de la simulación del proceso de termoconformado, empleando la técnica de ATR mediante la adaptación de un accesorio ATR Smart Orbit con disco de diamante. El número de barridos por cada espectro es de 32 y la resolución empleada es de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . En la tabla 3.3 se presenta un resumen de las principales bandas de absorción del PLA y de las asignaciones al modo vibracional que las genera [81, 145, 146].

**Tabla 3.3.** Principales bandas de absorción presentes en el espectro IR del PLA y su asignación

Posición de las bandas, cm <sup>-1</sup>	Asignación
3571	Estiramiento del grupo -OH (libre)
2995 (asym.), 2994 (sym.)	Estiramiento del grupo -CH-
1759	Estiramiento del grupo carbonilo -C=O
1453	Doblado del grupo -CH <sub>3</sub>
1382, 1362	Deformación del grupo -CH- incluyendo bending simétrico y asimétrico
1268	Bending del grupo -C=O
1194, 1130, 1093	Estiramiento del grupo -C-O-
1047	Bending del grupo -OH
923 <sub>α</sub> y 912 <sub>β</sub>	Combinación del $\nu(\text{CH}_3)$ y $\nu(\text{C-COO})$

### 3.4.4 Caracterización estructural

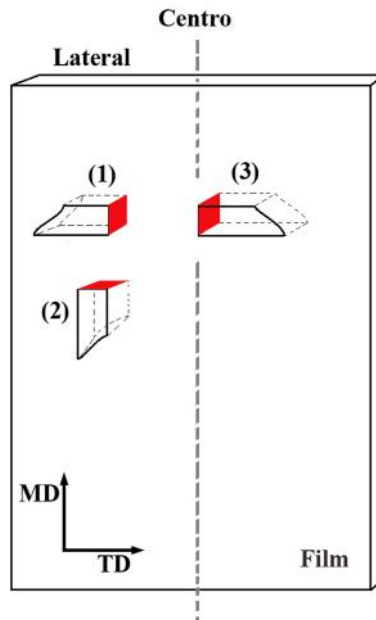
La caracterización estructura de los compuestos PLA/o-MMT se realizó mediante observación por microscopia electrónica de transmisión (TEM) y microscopia FIB-SEM. A continuación se realiza una descripción detallada de cada una de estas dos técnicas.

#### Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La observación estructural se realizó en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Hitachi 800MT operado a un voltaje de 200 kV. Las muestras observadas por TEM se prepararon por ultramicrotomía. Para ello, primero se tomaron pequeñas muestras de la zona central y lateral de los films, las cuales se cortaron de forma que se pudiera observar la microestructura en la dirección principal MD y en la dirección transversal a la dirección principal (TD) (sólo en la zona lateral) (Figura 3.10). Estas muestras se incluyeron dentro de bloques de resina SPUR, dejándose curar a 60 °C en un horno convencional durante 48 h. Posteriormente, los bloques de resina fueron seccionados en un piramitomo Reichert MT 60 hasta confeccionar una pirámide truncada con punta trapezoidal. Finalmente, los bloques se colocaron en un ultra-microtomo Reichert 701 para obtener distintas muestras de aproximadamente 100 nm de espesor. Las muestras ultrafinas se cortaron a temperatura ambiente, utilizando una cuchilla de diamante soportada



en un recipiente conteniendo agua desionizada para evitar su contaminación. Con este sistema, los cortes se mantuvieron a flote y fueron recogidos a través de rejillas de cobre, las cuales se transfirieron directamente al microscopio electrónico de transmisión (TEM) para su observación.



**Figura 3.10.** Esquema representativo de la zona y la dirección observada mediante TEM: (1) lateral-MD (LMD), (2) lateral-TD (LTD) y (3) central-MD (CMD). La superficie coloreada de rojo representa la región observada.

Para completar la caracterización morfológica, se llevó a cabo un análisis de imagen utilizando micrografías TEM tomadas a 100 000 aumentos, lo cual permitió cuantificar el número de partículas y medir sus dimensiones, así como calcular la distancia con su vecino más próximo.

El análisis de imagen aplicado se basó en el empleo de elipses como forma geométrica para medir la longitud ( $\ell_p$ ) y el espesor de las partículas ( $t_p$ ). Es importante resaltar que la medida de  $\ell_p$  puede verse alterada con el deslizamiento de las láminas de arcilla ocurrido durante el proceso de extrusión doble-husillo [147], por lo que resulta más conveniente definir  $\ell_p$  como longitud efectiva de partícula.

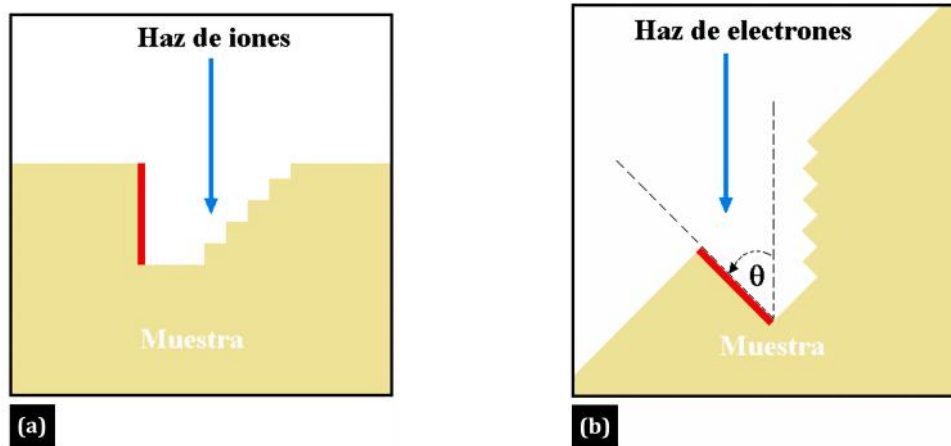
También, es conveniente considerar que en compuestos intercalados y/o aglomerados, el espesor de las partículas puede ser definida como:

$$t_{particle} = d_{001}(n-1) + t_{platelet} \quad (3.5)$$

donde  $n$  es el número de laminillas por partícula y  $t_{platelet}$  es el espesor de una laminilla ( $\sim 0.94$  nm). En este trabajo,  $n$  se determinó a partir de varias micrografías TEM a altos aumentos (entre 40 000 y 60 000).

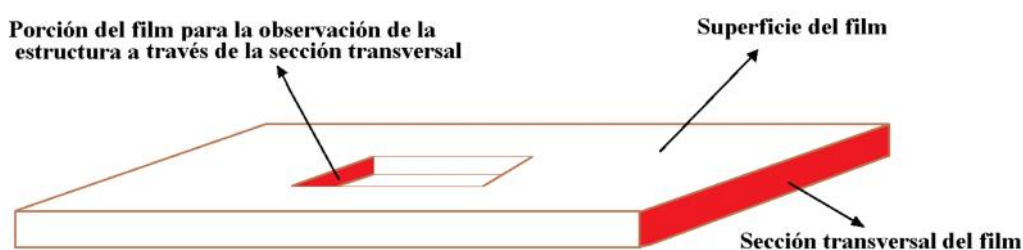
### Microscopia FIB-SEM

La microscopía FIB-SEM se basa en la combinación de un haz energético de iones de alta resolución (FIB) y un haz de electrones (SEM). El haz iónico permite realizar “mecanizados” de la superficie de las muestras con gran precisión y sin que ocurra deformación plástica (Figura 3.11a). Como resultado, se obtienen secciones altamente localizadas que revelan la sub-estructura interna de los materiales. El área horadada (“Milled”), previa inclinación de la muestra (Figura 3.11b), puede ser observada con el haz de electrones, obteniéndose imágenes de gran calidad incluso a muy grandes aumentos [148, 149]. Con esta técnica, el área de la muestra analizada es superior al área observada mediante TEM por lo que las observaciones son más representativas para el estudio de la orientación de las partículas de arcilla [150].



**Figura 3.11.** Representación esquemática donde se muestra el proceso de corte transversal de la muestra con el haz de iones (a) y la forma de colocación de la muestra para su observación mediante SEM (b).

Los estudios de FIB-SEM se realizaron en un equipo FEI nova 200. El horadado se realizó con un haz de iones de galio ( $\text{Ga}^+$ ), empleando una intensidad de corriente de 17nA y un voltaje de 15 kV. A continuación, para eliminar cualquier resto de material redepositado y minimizar los efectos del horadado, se realizaron 4 ciclos de limpieza de 20 segundos. El ángulo de inclinación utilizado para la observación fue de  $52^\circ$ . Con esta técnica se buscó observar la orientación de las partículas a través de la sección transversal de los films. Para ello, se horadaron micro secciones de  $6 \times 5 \times 5 \mu\text{m}$  sobre la superficie de los films en la dirección de su espesor como se muestra en la figura 3.12.



**Figura 3.12.** Representación esquemática de la zona donde se horadaron las microsecciones en las que se realizaron las observaciones mediante FIB-SEM.

### 3.4.5 Caracterización térmica

Para la caracterización térmica se emplearon dos técnicas diferentes: (i) Calorimetría diferencial de barrido y (ii) Análisis térmico dinámico mecánico (DMTA). Los aspectos experimentales relacionados con estas técnicas, así como las muestras que se han caracterizado con ellas, se describen a continuación.

#### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La caracterización térmica de los films se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), en muestras de aproximadamente 10 mg tomadas de la zona lateral de los films. Para ello, se emplea un calorímetro Perkin Elmer Pyris 1 con un sistema de refrigeración Intracooler Perkin 2P, calibrado con patrones de indio y plomo. En los ensayos de DSC se empleó un programa compuesto por cuatro etapas ejecutadas en orden sucesivo: un primer calentamiento, una isoterma a la temperatura final, un enfriamiento controlado y un segundo calentamiento. En las

etapas dinámicas se utilizó una velocidad de variación de la temperatura de 10 °C/min. El primer calentamiento revela la historia termomecánica que presenta cada muestra hasta la realización del ensayo. Por su parte, la inclusión de una isoterma a la temperatura final y un enfriamiento controlado garantizan, respectivamente, la completa eliminación del estado cristalino existente y la creación de una historia térmica conocida e idéntica para todas las muestras. Como resultado, la información que revela el subsiguiente calentamiento corresponde a características propias de cada material. A las muestras con tratamiento térmico, excepcionalmente, sólo se les realizó un primer calentamiento.

Adicionalmente, se realiza la caracterización térmica de las probetas postmortem de la simulación del proceso de termoconformado. Las muestras se tomaron de la zona central de las probetas deformadas (Figura 3.8 (c)). En este caso se realizó la etapa correspondiente al primer calentamiento.

A partir de los termogramas correspondientes al primer calentamiento se evaluaron las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ), de fusión ( $T_m$ ) y de cristalización en frío ( $T_{cc}$ ). Los valores de las entalpías de relajación ( $\Delta H_{rel}$ ), de cristalización en frío ( $\Delta H_{cc}$ ) y de fusión ( $\Delta H_m$ ) se determinaron por integración del área bajo la curva de DSC a la  $T_g$ , la  $T_{cc}$  y la  $T_m$  respectivamente.

El grado de cristalinidad ( $X_c$ ) de las diferentes muestras se calcula restando las entalpías de cristalización en frío ( $\Delta H_{cc}$ ) de las entalpías de fusión ( $\Delta H_m$ ), según la siguiente ecuación [70]:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H^o} \times 100 \quad (3.6)$$

donde  $\Delta H^o$  corresponde al valor teórico de la entalpía de fusión de un PLA 100% cristalino, en este caso estimado en 93 J/g [151].

### **Análisis termo dinamomecánico (DMTA)**

El análisis térmico dinamomecánico se realizó en un analizador TA Instruments Q800 DMA. Las medidas se realizan en un rango de temperaturas de 30 °C a 160 °C,

a la frecuencia de 1 Hz y con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. Se utilizó una configuración tipo empotrado simple.

Mediante la técnica de DMTA se caracterizaron los films antes y después de ser orientados uniaxialmente (ver apartado 3.3.2). En todos los casos, se utilizaron probetas rectangulares de 35 x 6 mm<sup>2</sup> (largo por ancho), cortadas mediante troquelado. Las probetas obtenidas a partir de los films se cortaron de una zona similar a la utilizada para obtener las probetas de tracción en dirección MD (Figura 3.13). Por su parte, las probetas obtenidas a partir de las muestras estiradas se cortaron de la zona central, colocando la dimensión mayor paralela a la dirección de orientación (Figura 3.9 (d)).

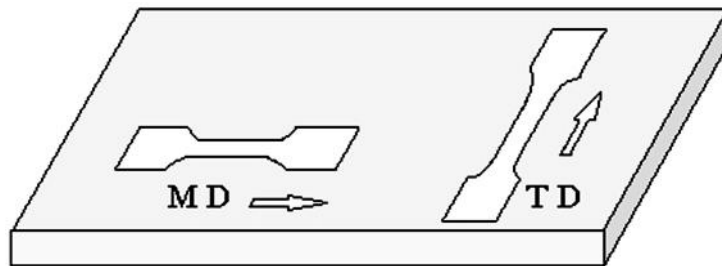
#### **3.4.6 Caracterización mecánica**

La caracterización mecánica se realizó mediante ensayos de 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 video-extensómetro Mintron OS-65D. Se realizó la caracterización de los films rejuvenecidos y envejecidos (sección 3.3.1) y, además, la de las muestras orientadas uniaxialmente (sección 3.3.2).

En la caracterización mecánica se emplearon probetas halterio tipo IV, obtenidas utilizando un troquelador CEAST 6051. Los films se ensayaron en las dos direcciones principales, MD y TD, como se representa de manera esquemática en la figura 3.13. En el caso de las muestras orientadas uniaxialmente, sólo se ensayaron probetas cortadas en la dirección de estiramiento (Figura 3.9 (d)). Es importante resaltar que, particularmente, en el caso de los films rejuvenecidos, las probetas se cortaron inmediatamente después de aplicar el tratamiento térmico de rejuvenecimiento.

Los ensayos de tracción se realizaron a temperatura ambiente ( $22 \pm 1$  °C) y a una velocidad de separación de mordazas de 10 mm/min. Las probetas rejuvenecidas, una vez troqueladas, se dejaron reposar durante 20 minutos para que alcanzaran el equilibrio térmico a la temperatura de ensayo. En estos casos, el tiempo

transcurrido desde la aplicación del tratamiento de rejuvenecimiento hasta la realización del ensayo de tracción no sobrepasó a una hora. A partir de los datos fuerza vs desplazamiento (F-d) registrados en cada ensayo, se obtuvieron las curvas ingenieriles tensión vs deformación ( $\sigma$ - $\epsilon$ ). A partir de la curva  $\sigma$ - $\epsilon$  se determinaron los valores del módulo elástico ( $E$ ), la tensión de cedencia ( $\sigma_y$ ), la deformación a cedencia ( $\epsilon_y$ ) y la deformación a rotura ( $\epsilon_b$ ). Los valores que se presentan corresponden al promedio de al menos 5 ensayos válidos.



**Figura 3.13** Esquema de la obtención de las probetas halterio tipo IV a partir de los films.

### **Modelos para la predicción de propiedades mecánicas de materiales compuestos**

Existen diferentes modelos para predecir las propiedades mecánicas de los compuestos, tomando en consideración la rigidez de la matriz y del refuerzo, la fracción volumétrica, la esbeltez del refuerzo, su orientación dentro de la matriz polimérica, etc. El modelo más simple es el de la regla de mezclas, cuya expresión puede describirse como sigue:

$$E = w_f E_f + (1 - w_f) E_m \quad (3.7)$$

donde  $\phi_f$  es la fracción volumétrica del refuerzo,  $E_f$  y  $E_m$  corresponden al módulo elástico del refuerzo y de la matriz respectivamente. Sin embargo, la regla de las mezclas presenta el inconveniente de no considerar la esbeltez de las partículas. Otros modelos, como los propuesto por Halpin-Tsai [152] y Halpin-Tsai-van Es [153], si toman en consideración la esbeltez, por lo que han sido utilizado en este trabajo para predecir la rigidez de los compuestos unidireccionales de la matriz de PLA96:

$$\frac{E}{E_m} = \frac{1 + \zeta y W_f}{1 - y W_f} \quad (3.8)$$

donde  $E$  y  $E_m$  son el módulo elástico del compuesto y de la matriz respectivamente,  $\zeta$  es el factor de forma que depende de la geometría del refuerzo y de la dirección de la carga aplicada durante el ensayo a tracción, y  $y$  viene dada por la siguiente expresión:

$$y = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + 1} \quad (3.9)$$

En general, un valor de  $\zeta = 2(\ell_p/t_p)$  es una buena aproximación para el módulo longitudinal ( $E_{11}$ ), siendo  $\ell_p$  y  $t_p$  la longitud y el espesor del refuerzo respectivamente.

### 3.4.7 Caracterización a fractura

En este trabajo, para evaluar el comportamiento a fractura, se empleó la mecánica de la fractura post cedencia (PYFM). En particular, se aplicó el método del trabajo esencial de fractura (EWF) sobre probetas de doble entalla agudizada (DDENT), siguiendo el protocolo elaborado por el comité TC4 de laESIS, cuya última publicación data del 2001 [139]. Las probetas se obtuvieron a partir de los films rejuvenecidos y envejecidos, utilizando un troquelador CEAST 6051. Las dimensiones de las probetas DDENT así como la zona y la dirección de troquelado se esquematizan en la figura 3.14 (a) y (b) respectivamente. El espesor ( $t$ ) de los films, en función de la vía de procesamiento, fue de 0.35 y 0.40 mm (Tabla 3.2). Se utilizaron 5 longitudes de ligamento ( $\ell$ ) que oscilaron entre 5 y 25 mm con un intervalo de 5 mm. Para cada longitud de ligamento se realizaron tres réplicas.

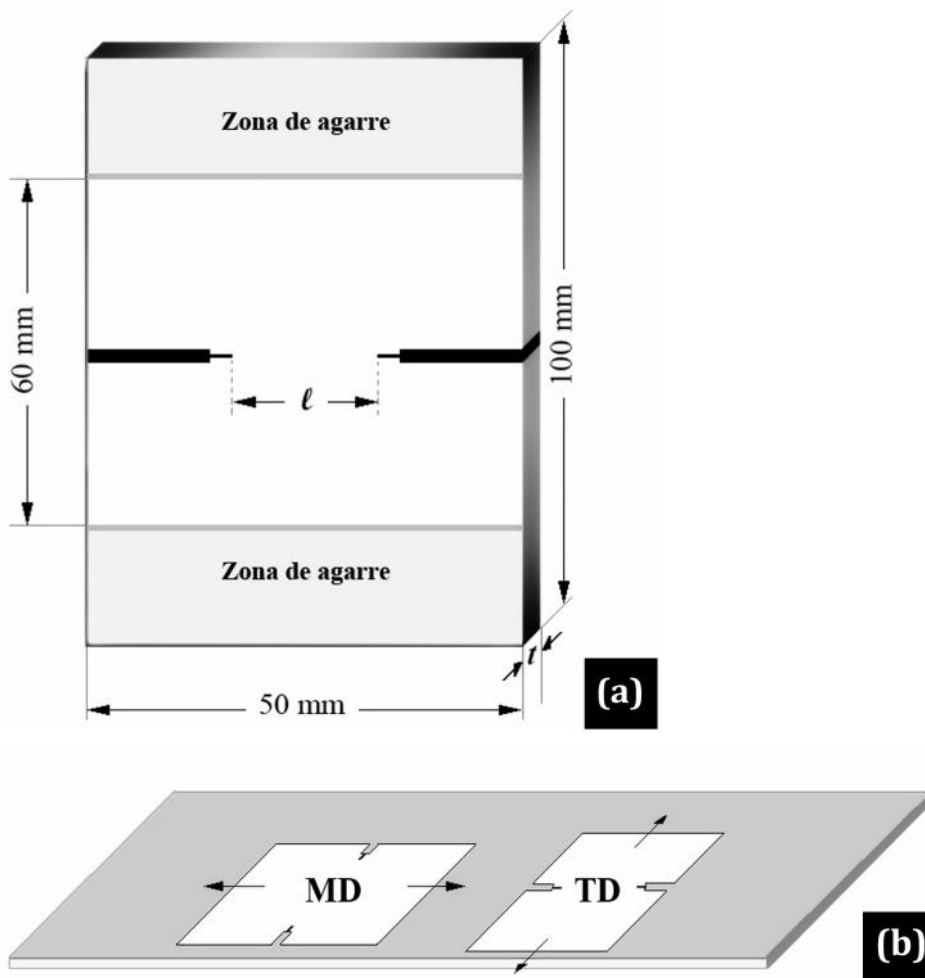
La metodología de trabajo se resume en los siguientes pasos:

- Preparación de una serie de probetas de doble entalla agudizada (DDENT), como las que se muestran en la figura 3.14 (a), en las que se varía la longitud de

ligamento. En el caso de las muestras rejuvenecidas se procedió de la misma forma que para los ensayos a tracción (sección 3.4.6)

- Agudizado de las entallas con una hoja de afeitar fresca en el momento del ensayo
- Ensayo a tracción de las probetas DDENT en tracción, registrando las curvas fuerza vs. desplazamiento (F-d).
- Cálculo de las energías de fractura ( $W_f$ ) de cada probeta por integración numérica del área debajo de la curva F-d.
- Determinación de las longitudes de ligamento reales a partir de las probetas ensayadas empleando una lupa microscópica (10 x 44 x Zoom, *Carton*, USA) provista de una platina móvil acoplada a un micrómetro que permitió obtener mediciones con una precisión de  $\pm 1 \mu\text{m}$ .
- Cálculo de los parámetros de fractura, representando las energías específicas (obtenidas de la división de  $W_f$  por la sección del ligamento) en función de  $l$  y ajustando, por el método de mínimos cuadrados, los puntos obtenidos a la ecuación de una recta.





**Figura 3.14.** (a) Esquema de una probeta DDENT indicando sus dimensiones. (b) Esquema mostrando la zona de obtención de de las probetas DDENT a partir de films extruidos.

En los ensayos de EWF se utilizó el mismo equipamiento que en la caracterización mecánica (sección 3.4.6). Las condiciones de temperatura y velocidad de separación de mordazas fueron, en todos los casos, de  $22 \pm 1$  °C y 1 mm/min. Cabe destacar que, en una etapa previa, se ensayaron probetas DDENT con tres longitudes de ligamento diferentes (5, 10 y 15 mm) para los films de PLA rejuvenecidos y envejecidos. Al mismo tiempo que se realizaban estos ensayos, se grabaron imágenes con un sistema de cámaras estereoscópicas a intervalos regulares de tiempo. Estas imágenes se utilizaron para efectuar la evaluación del campo de deformaciones mediante la técnica de correlación y procesamiento de imágenes simultáneas, controlado por un paquete de software GOM-ARAMIS.

El software GOM-ARAMIS permite la correlación digital de imágenes en una medida del campo de deformaciones tridimensional. Para identificar el campo de deformaciones durante el ensayo, a las probetas, primero, se les aplicó una capa de pintura de color blanco y luego fueron rociadas con un spray de pintura negra para generar una estructura de puntos aleatorios óptimamente activa. El desplazamiento de los puntos, situados en un área de  $10 \times 10$  píxeles, se determinó con una técnica de mallado en la que cada punto fue identificado mediante procesamiento de imágenes dentro de una celda de  $13 \times 13$  píxeles [154, 155]. La evaluación de las imágenes adquiridas se realizó mediante el software computacional ARAMIS. Este software calcula las estadísticas de deformación y muestra la deformación en la muestra en términos de imágenes de distribución de deformaciones a lo largo de la dirección de aplicación de la tensión. La derivada del campo de desplazamiento genera el campo de deformaciones. Posteriormente, las imágenes se sincronizaron en orden cronológico, obteniéndose las características de la evolución del campo de deformaciones en el tiempo. De esta manera se pudieron seguir las variaciones en el espesor de cada punto de la probeta durante la ejecución del ensayo, pudiendo determinarse el punto en que comienza la propagación de grieta.

### **3.4.8 Fractografía**

El análisis fractográfico se realiza mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un equipo JEOL JSM 6400. Para ello, las muestras se recubren con una capa fina de oro para conseguir la máxima conductividad. Mediante SEM, se observó la superficie de fractura de muestras postmortem de los ensayos de EWF para determinar el mecanismo de fractura y la forma en que las nanopartículas contribuyen al comportamiento a fractura del PLA.

## Capítulo 4.

---

### **PLA: Extrusión monohusillo**

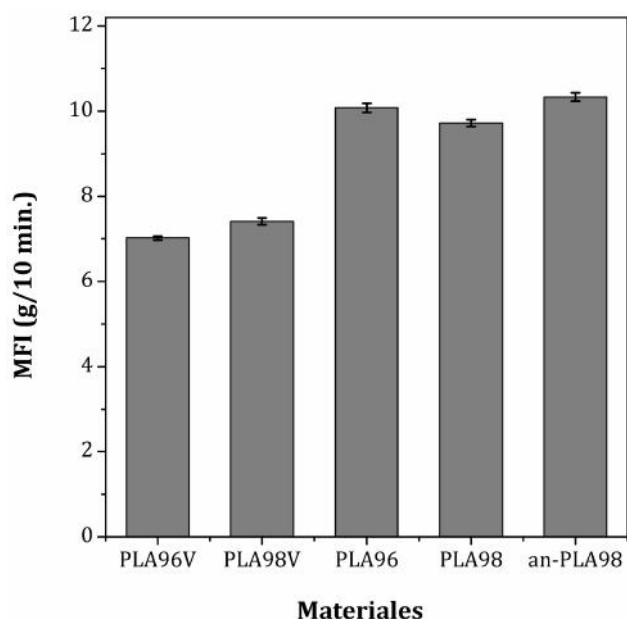
En este capítulo se presentan los resultados derivados del estudio de los films preparados mediante el proceso de extrusión monohusillo a partir de granza virgen de cada matriz y se analiza el efecto que producen en estos films:

- 1.- Un tratamiento térmico de rejuvenecimiento
- 2.- La proporción de enantiómero L-láctico
- 3.- La presencia de un agente nucleante en la formulación de PLA.

En primer lugar, (apartados 4.1 a 4.4) se muestran y discuten los resultados derivados de la caracterización estructural, térmica, mecánica y a fractura de los films. En una segunda parte, (apartado 4.5) se analiza el comportamiento de los films durante y después de la simulación del proceso de termoconformado.

#### **4.1 Caracterización estructural**

El tamaño molecular de los films de PLA se evaluó indirectamente a través de la determinación del índice de fluidez (MFI) [21]. En la figura 4.1 se muestran los valores encontrados de MFI para los films de PLA. Así mismo, se incluyen los valores de MFI de la granza virgen de cada grado de PLA. Cabe destacar que al ensayar al agente nucleante, éste presentó una elevada fluidez por lo que no se pudo determinar el valor de MFI con precisión. No obstante, se determinó un valor orientativo del MFI para el agente nucleante del orden de 70 g/10 min. De la figura 4.1, resulta evidente que los films de PLA96 y PLA98 tienen mayor fluidez que sus respectivos materiales vírgenes, lo que estaría indicando que probablemente ha ocurrido una reducción del tamaño molecular ocasionada por la degradación del PLA durante el procesado [24, 25]. Por su parte, la inclusión del agente nucleante provocó un incremento de la fluidez. Es importante recordar, que este agente nucleante tiene como base a un grado diferente de PLA. La elevada fluidez del agente nucleante indica que éste presenta cadenas cortas que estarían ejerciendo un efecto plastificante, lo que facilita el deslizamiento de las cadenas de mayor tamaño molecular, resultando en el incremento observado en la fluidez del PLA98.



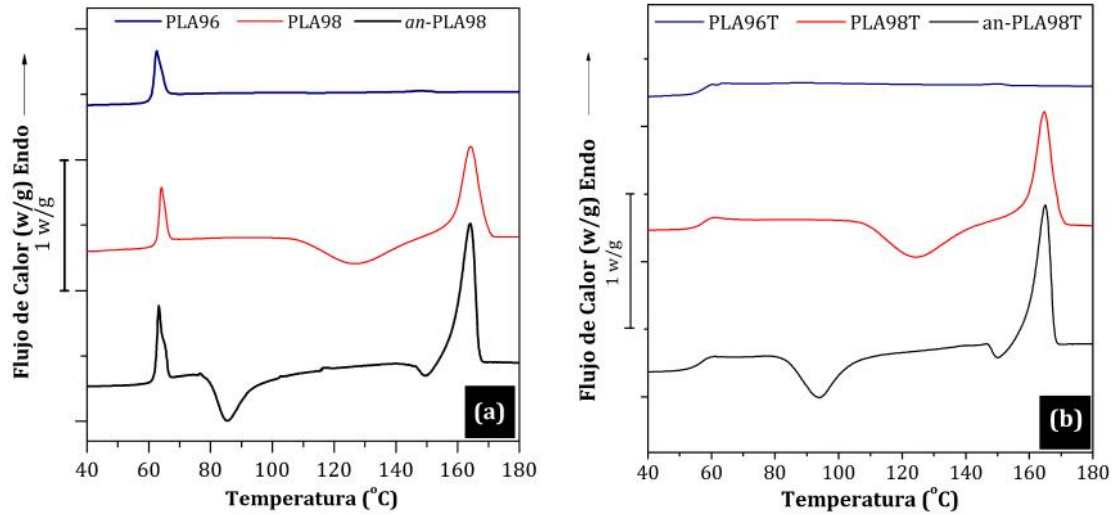
**Figura 4.1.** Valores de índice de fluidez obtenidos para los films de PLA (PLA96, PLA98 y *an*-PLA98). Además, se ha incluido el MFI de la granza virgen de los dos grados de PLA (PLA96V y PLA98V).

## 4.2 Caracterización térmica

El comportamiento térmico de los films se estudió mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), evaluándose la influencia de: (i) el tratamiento térmico de rejuvenecimiento, (ii) la proporción de enantiómero L-láctico y (iii) el agente nucleante. Así mismo, mediante DSC se determinaron las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) y de fusión ( $T_m$ ), las entalpías de relajación ( $\Delta H_{rel}$ ), de cristalización en frío ( $\Delta H_{cc}$ ) y de fusión ( $\Delta H_m$ ) y el grado de cristalinidad ( $X_c$ ) para todos los materiales.

La influencia del tratamiento térmico de rejuvenecimiento se evaluó mediante la comparación de los termogramas correspondientes al primer calentamiento de los films rejuvenecidos (Figura 4.2 (a)) con los de los films envejecidos (Figura 4.2 (b)). Los cambios ocasionados por el tratamiento térmico de rejuvenecimiento se localizaron en la zona de la transición vítrea. Los films envejecidos (Figura 4.2(a)) mostraron una señal endoterma en forma de un pico a 63 °C, correspondiente a un fenómeno de relajación entálpica asociado al envejecimiento físico [156]. Esta señal endoterma ( $UH_{rel}$ ) a la  $T_g$  se utiliza para evaluar el grado de envejecimiento

que presenta un material y se ha demostrado que su intensidad se incrementa logarítmicamente con el tiempo de envejecimiento [73, 74, 76, 157]. Los films rejuvenecidos, en cambio, no presentaron este pico (Figura 4.2(b)), indicando que el estado de envejecimiento ha sido borrado completamente.



**Figura 4.2.** Termogramas correspondientes a los primeros calentamientos obtenidos para los films envejecidos(a) y rejuvenecidos(b).

**Tabla 4.1.** Propiedades térmicas determinadas a partir de los termogramas correspondientes a los primeros calentamientos para los films envejecidos y rejuvenecidos.

Materiales	Propiedades Térmicas						
	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_{rel}$ (J/g)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
<i>Envejecidos</i>							
PLA96	63	-	147	7.4	-	0.50	0.54
PLA98	64	126	163	7.7	37.3	39.2	2.0
an-PLA98	63	86	164	8.4	28.9	37.2	8.9
<i>Rejuvenecidos</i>							
PLA96T	56	-	148	-	-	0.80	0.86
PLA98T	57	126	165	-	30.7	33.5	3.0
an-PLA98T	57	94	165	-	24.1	33.4	10.1

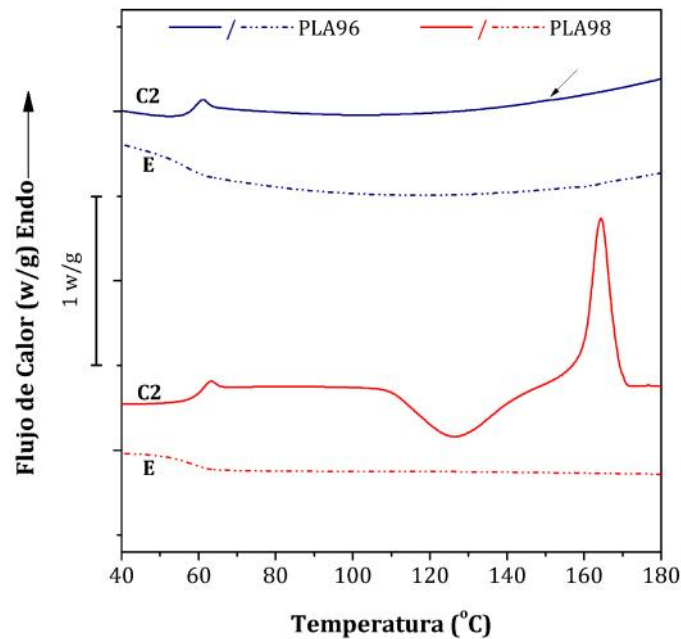
Además de suprimir la relajación entálpica, el tratamiento térmico de rejuvenecimiento produjo una disminución de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), tal y como se puede apreciar en la Tabla 4.1. Durante el calentamiento, la  $T_g$  marca la temperatura a partir de la cual se activa el movimiento traslacional de grandes segmentos de cadena, siendo esta temperatura dependiente de la movilidad de las cadenas poliméricas y de su volumen libre. De ese modo, cuanto

mayor es la movilidad molecular, mayor es el volumen libre y es menor la temperatura a la que ocurre la transición vítrea. Consecuentemente, de esta disminución en la  $T_g$  se puede deducir que el tratamiento de rejuvenecimiento produce un incremento del volumen libre.

La influencia de la proporción de enantiómero L-láctico se evaluó a partir de la comparación entre los termogramas del PLA96 y PLA98, después de efectuar un borrado de la historia térmica, correspondientes al primer enfriamiento y al segundo calentamiento (Figura 4.3). Durante el enfriamiento controlado desde el fundido (termogramas (E) de la Figura 4.3), en ambos materiales sólo se observó una señal con forma de escalón, situada a una temperatura aproximada de 57 °C, correspondiente a la transición vítrea. Este comportamiento, si bien es característico de un polímero amorfo, puede presentarse en polímeros semicristalinos que posean una baja velocidad de cristalización desde el fundido o en caso de que se aplique un enfriamiento brusco (i. e. una elevada velocidad de enfriamiento). En general, un polímero semicristalino al ser enfriado desde el fundido, antes de que ocurra la transición vítrea, experimenta un proceso de cristalización que puede identificarse por la presencia de una señal exotérmica. En este caso, ninguno de los dos grados de PLA ha conseguido cristalizar desde el fundido, lo que nos indica que su velocidad de cristalización desde el fundido es muy baja. Como resultado, al final de esta etapa tanto el PLA96 como el PLA98 se encuentran en un estado completamente amorfo.

El comportamiento térmico de estos dos grados de PLA durante el segundo calentamiento, en cambio, sí mostró diferencias significativas (termograma C2 Figura 4.3). Al superar la transición vítrea, el PLA98 mostró un pico exotérmico que no está presente en el PLA96, y que puede relacionarse con un fenómeno de cristalización en frío. La tendencia del PLA a cristalizar en frío depende, entre otros factores, de la velocidad de calentamiento, de la proporción de enantiómero L-láctico que tenga el material y de la historia térmica previa experimentada por el material [82]. En este caso, la mayor proporción del enantiómero D-láctico del PLA96 dispuesto aleatoriamente en las cadenas poliméricas introduce un desorden que limita el grado de cristalinidad y reduce la velocidad de cristalización

en frío. Consecuentemente, el PLA96 requiere de un tiempo para cristalizar mayor que el utilizado en las condiciones experimentales. Finalmente, se observa un pico endotérmico que puede asociarse con la fusión de los cristales de PLA (señalado con una flecha en el caso del PLA96). Se encontró que el proceso de fusión ocurre a mayor temperatura en el PLA98 (~165 °C) que en el PLA96 (~148 °C).



**Figura 4.3.** Termogramas correspondientes al primer enfriamiento (E) y al segundo calentamiento (C2) del PLA96 y del PLA98.

La temperatura de fusión de un polímero ( $T_m$ ) está determinada por el tamaño y la perfección de los cristales que éste forme (i.e. el espesor lamelar). [158]. Cuando la historia térmica es similar, el tamaño y la perfección de los cristales dependen de la regularidad estructural. A mayor regularidad estructural mayor tamaño y perfección de los cristales que forma el polímero. En este caso, la mayor proporción de enantiómero L-láctico le proporciona una mayor regularidad estructural a las muestras de PLA98 y, por tanto, le permite formar cristales de mayor tamaño y con mayor perfección cristalina, resultando en valores de  $T_m$  más elevados. Así mismo, se observó que la intensidad del pico de fusión del PLA98 es significativamente mayor que la del PLA96. La intensidad del pico de fusión guarda una relación directa con el número total de cristales (i. e. la fracción cristalina) que existen en el material en el momento en que ocurre la fusión. El número total de cristales está constituido por los cristales inicialmente existentes en el material

más los cristales que se pueden formar durante la cristalización en frío. En este caso, la diferencia se debe a que el PLA98 presenta un mayor número de cristales que el PLA96, originados durante la cristalización en frío que tiene lugar durante el calentamiento.

El efecto del agente nucleante, se evaluó mediante la comparación entre el PLA98 y el *an*-PLA98. El agente nucleante provocó un desplazamiento del pico de cristalización en frío hacia valores de temperatura menores en comparación con el PLA98 (Figura 4.2(a)), resultando en una notable disminución de la temperatura de cristalización en frío ( $T_{cc}$ ) de unos 40 °C (Tabla 4.1). Así mismo, se observó que en el *an*-PLA98 el pico de la cristalización en frío es más agudo y se completa en un intervalo de temperaturas menor que en el PLA98. Estos dos hechos indican que la adición del agente nucleante afecta significativamente a la cinética de cristalización del PLA, conduciendo a un incremento de su velocidad de cristalización en frío. Además, en el *an*-PLA98 se aprecia una pequeña exoterma justo antes de iniciar el pico de fusión que no está presente en el PLA98. Esta endoterma está relacionada con un proceso de perfeccionamiento cristalino (fusión-recristalización) correspondiente a la transformación de la fase  $\alpha'$  a la fase  $\alpha$ . La fase  $\alpha'$  aparece cuando la cristalización en frío ocurre a temperaturas menores de 110 °C [76, 159]. Respecto al proceso de fusión, el agente nucleante no parece afectar a la  $T_m$  ni tampoco al  $\Delta H_m$ .

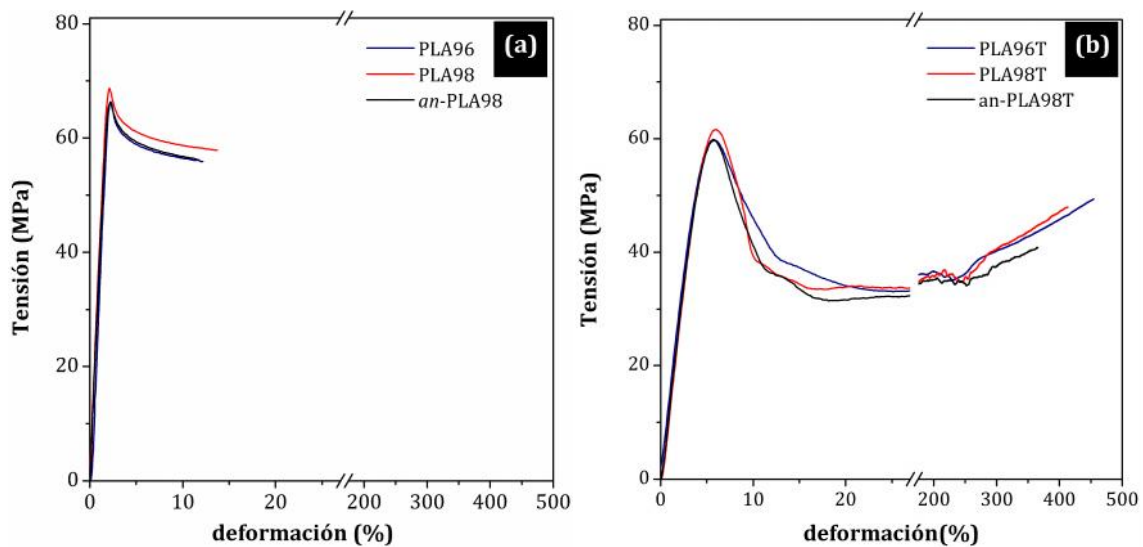
Al comparar los valores  $X_c$  (Tabla 4.1), determinados según la ecuación 3.6, se encontró que la fracción cristalina presente en el *an*-PLA98 es aproximadamente tres veces mayor que la del PLA98. La ecuación 3.6 predice que una disminución de la entalpía de cristalización en frío ( $\Delta H_{cc}$ ), manteniéndose el  $\Delta H_m$  prácticamente constante, conduciría a un incremento de  $X_c$ . En este caso, el *an*-PLA98 presentó menores valores de  $\Delta H_{cc}$  que el PLA98 lo que justifica el incremento observado en  $X_c$ . Sin embargo, a pesar del aumento del grado de cristalinidad provocado por el agente nucleante, el *an*-PLA98 se encuentran en un estado esencialmente amorfo. No obstante, la adición del agente nucleante aportaría grandes ventajas de cara a una segunda etapa de procesado, tal como un proceso de termoconformado, para inducir la generación de fase cristalina. El termoformado del PLA se realiza en un



rango de temperaturas comprendido entre la  $T_g$  ( $\sim 60$ ) hasta los  $110\text{ }^\circ\text{C}$  [28]. La adición del agente nucleante provoca una reducción de la temperatura de cristalización en frío del PLA98 de  $126\text{ }^\circ\text{C}$  a  $86\text{ }^\circ\text{C}$ , situándola dentro del rango de temperaturas de termoconformado. De ese modo, la adición del agente nucleante posibilitaría la cristalización del PLA durante un segundo procesado, conduciendo a la obtención de piezas con elevadas propiedades mecánicas y resistencia a la temperatura.

### 4.3 Caracterización mecánica

La figura 4.4 muestra las curvas tensión-deformación obtenidas para muestras del PLA96, PLA98 y *an*-PLA98 antes (envejecidos) e inmediatamente después (rejuvenecidos) de aplicarles el tratamiento térmico de rejuvenecimiento ensayados en la dirección principal o de extrusión (MD). En la tabla 4.2 se muestran los valores de las propiedades mecánicas evaluadas para todos los materiales estudiados.



**Figura 4.4.** Curvas tensión-deformación obtenidas para los films envejecidos (PLA96, PLA98 y *an*-PLA98) (a) y rejuvenecidos (PLA96T, PLA98T y *an*-PLA98T) (b), ensayados en la dirección MD

**Tabla 4.2.** Propiedades mecánicas de los films rejuvenecidos y envejecidos ensayados a  $22\pm 1$  °C y 10 mm/min.

<b>Materiales</b>	<b>Dirección</b>	<b><math>E</math></b> (GPa)	<b><math>\sigma_y</math></b> (MPa)	<b><math>\epsilon_y</math></b> (%)	<b><math>\epsilon_b</math></b> (%)
<i>Envejecidos</i>					
PLA96	MD	$3.9 \pm 0.1$	$65.2 \pm 1.3$	$1.9 \pm 0.1$	$14 \pm 2$
	TD	$4.0 \pm 0.1$	$63.2 \pm 1.8$	$1.7 \pm 0.1$	$5 \pm 2$
PLA98	MD	$4.2 \pm 0.1$	$68.1 \pm 0.6$	$2.0 \pm 0.1$	$16 \pm 1$
	TD	$4.0 \pm 0.1$	$65.2 \pm 0.5$	$2.0 \pm 0.2$	$7 \pm 1$
an-PLA98	MD	$3.9 \pm 0.1$	$65.9 \pm 1.7$	$2.0 \pm 0.1$	$12 \pm 1$
	TD	$4.0 \pm 0.1$	$64.3 \pm 2.4$	$1.80 \pm 0.05$	$5 \pm 2$
<i>Rejuvenecidos</i>					
PLA96T	MD	$3.5 \pm 0.1$	$61.2 \pm 1.2$	$2.7 \pm 0.03$	$455 \pm 25$
	TD	$3.3 \pm 0.1$	$59.7 \pm 1.0$	$2.8 \pm 0.1$	$423 \pm 10$
PLA98T	MD	$3.7 \pm 0.2$	$64.6 \pm 0.6$	$2.8 \pm 0.1$	$432 \pm 25$
	TD	$3.7 \pm 0.1$	$63.5 \pm 1.8$	$2.7 \pm 0.2$	$380 \pm 89$
an-PLA98T	MD	$3.5 \pm 0.2$	$60.0 \pm 0.5$	$2.7 \pm 0.1$	$397 \pm 39$
	TD	$3.3 \pm 0.2$	$59.7 \pm 1.5$	$2.6 \pm 0.3$	$387 \pm 75$

El tratamiento de rejuvenecimiento produce un cambio significativo en el comportamiento mecánico de todas las muestras. Al observar las curvas tensión-deformación (Figuras 4.4 (a) y 4.4 (b)), resulta evidente que los films rejuvenecidos presentan una menor tensión de cedencia, son más flexibles y su rotura ocurre a deformaciones significativamente mayores. Con el tratamiento de rejuvenecimiento, la tensión a cedencia ( $\sigma_y$ ) y el módulo ( $E$ ) disminuyeron aproximadamente en un 7 % y un 10 % respectivamente. La deformación a cedencia ( $\epsilon_y$ ) y la elongación a rotura ( $\epsilon_b$ ) para los films rejuvenecidos, en cambio, presentaron incrementos de un 40 % y un 3000 % respectivamente. Las muestras post-mortem de probetas del PLA98 y PLA98T (Figura 4.5) evidencian claramente estas diferencias. Las muestras envejecidas mostraron cedencia sin formación de cuello y con presencia de crazes (Figura 4.5 (a) y (c)), mientras que las muestras rejuvenecidas mostraron un comportamiento mucho más dúctil, caracterizado por cedencia por cizalladura localizada con formación de cuello (Figura 4.5 (b) y (d)). El resto de las muestras, PLA96 y PLA96T y an-PLA98 y an-PLA98T mostraron un comportamiento similar al observado para el PLA98 y PLA98T respectivamente.

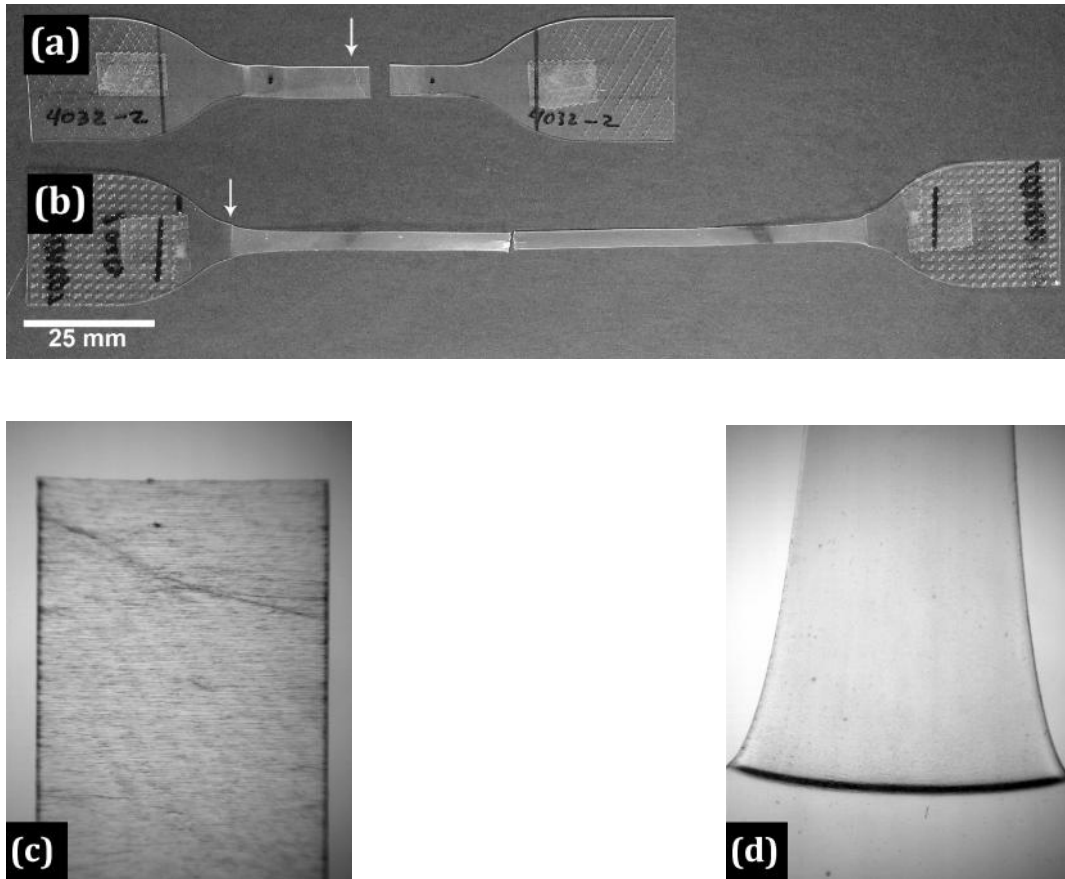
Durante el envejecimiento físico, debido al exceso en propiedades termodinámicas que posee el PLA, ocurre un reajuste local de los segmentos de cadena, caracterizado por el paso de conformaciones de mayor energía hacia aquellas que

tengan menor energía y, por tanto, mayor estabilidad. Este proceso trae como resultado una reducción de la energía potencial conformacional del polímero. Además, la conformación más estable del PLA, correspondiente a la forma *gauche-trans* (*g-t*) [160, 161], permite un mayor empaquetamiento local de las cadenas, lo que provoca una reducción del volumen libre y conduce a una estructura más densa por parte de los filmes envejecidos.

Durante la etapa de calentamiento del tratamiento térmico de rejuvenecimiento, realizada a una temperatura muy próxima a la  $T_g$ , los segmentos de cadena del PLA presentan una gran movilidad, pudiendo adoptar conformaciones de mayor energía potencial, mucho menos empaquetadas. El enfriamiento brusco realizado al final del tratamiento de rejuvenecimiento congela las cadenas, reteniéndose el estado conformacional que éstas tienen a la  $T_g$ , resultando en una estructura desordenada y con un mayor volumen libre. Este incremento del volumen libre se constató con los ensayos de DSC expuestos anteriormente, en la que los filmes rejuvenecidos presentaron una menor  $T_g$  y ninguna señal endotérmica tras la misma.

La variación de energía potencial durante un ensayo de tracción puede relacionarse con la energía requerida para establecer la cedencia [30]. De ese modo, cuanto menor sea la energía potencial en el estado base de un polímero mayor será la aportación de energía que hay que realizar para establecer la cedencia o viceversa. Los films rejuvenecidos presentan una cantidad de energía potencial en su estado base mayor y de ahí los menores valores de tensión a cedencia observados en estos materiales. Así mismo, la estructura menos densa de los films rejuvenecidos, y por tanto más flexible, explicaría la reducción del módulo elástico, lo que está en coherencia con la correlación aproximadamente lineal entre el módulo y la densidad reportada por Rackley colaboradores [162]. El incremento de la ductilidad del PLA también puede relacionarse con los cambios estructurales ocasionados por el tratamiento térmico de rejuvenecimiento. Como se comentó anteriormente, la aplicación del tratamiento de rejuvenecimiento provoca un aumento del volumen libre de las cadenas poliméricas, con un descenso de la  $T_g$ . Estas variaciones facilitan la movilidad de los segmentos de cadena, lo que facilita

una mayor deformación local, permitiendo que se puedan alcanzar mayores deformaciones. Estas observaciones concuerdan con resultados por Pan y colaboradores [76].



**Figura 4.5.** Probetas de tracción post-mortem de PLA98(a) y PLA98T (b). Las fotografías (c) y (d) se tomaron en la zona señalada con una flecha en las probetas post-mortem del PLA98 y PLA98T respectivamente.

Al analizar la variación del comportamiento mecánico a tracción con la dirección de ensayo, para los films envejecidos, al pasar de MD a TD (Tabla 4.2), se encontró una disminución de la tensión de cedencia ( $\sigma_y$ ) y de la deformación a rotura ( $\epsilon_b$ ) del orden de un 10 % y un 60 % respectivamente. Este comportamiento puede relacionarse con la presencia de un cierto grado de orientación en la dirección MD inducido por el procesado. La aplicación del tratamiento térmico de rejuvenecimiento condujo a una reducción de las diferencias observadas para  $\sigma_y$  y  $\epsilon_b$  en alrededor de un 90 %, lo que indica que el tratamiento de rejuvenecimiento, además de borrar el estado de envejecimiento, elimina cualquier posible orientación preferencial en los films. Respecto al módulo elasticidad ( $E$ ) y la

deformación a cedencia ( $\epsilon_y$ ), las variaciones observadas no son significativas ya que éstas son del orden de un 5% o menores y se encuentran dentro del rango del error experimental.

El efecto de la proporción de enantiómero L-láctico en las propiedades mecánicas de los films preparados se determinó mediante la comparación entre el PLA96 y el PLA98. En las muestras envejecidas, se encontró que el PLA98 presenta valores de módulo elástico ( $E$ ) y de tensión a cedencia ( $\sigma_y$ ) ligeramente superiores que el PLA96 (Tabla 4.2). Sin embargo, cuando se comparan las propiedades mecánicas de ambos grados de PLA rejuvenecidos, se encuentra que las diferencias en  $E$  y  $\sigma_y$  se amplían, pasando respectivamente desde un 5% y 4 %, antes del tratamiento, hasta un 9 % y un 8% después del tratamiento. Es bien conocido que los mecanismos de deformación que tienen lugar en polímeros amorfos que se encuentran por debajo de su  $T_g$  están controlados por la densidad de enredos moleculares y por la rigidez de la cadena. Joziassse y colaboradores [163] en un trabajo previo encontraron que existe una relación inversa entre la rigidez de la cadena y la proporción de enantiómero D-láctico presente en los copolímeros de PLA. Por tanto, la rigidez de la cadena aumenta con el incremento de estereoregularidad. En el caso de los materiales rejuvenecidos, las cadenas presentan mayor movilidad, volumen libre y una estructura menos empaquetada que sus correspondientes materiales sin tratamiento térmico. La proporción de enantiómero D-láctico mayor del PLA96T hace que su cadena sea más flexible que la del PLA98T, resultando en menores valores de módulo y de tensión a cedencia. En los materiales envejecidos, los impedimentos añadidos a causa del envejecimiento físico enmascaran el efecto producido por la rigidez de la cadena, resultando en la ligera dependencia observada del comportamiento mecánico respecto a la estereo-regularidad del PLA.

Finalmente, al comparar al PLA98 con el *an*-PLA98 se encontró que la presencia del agente nucleante provocó una ligera disminución de las propiedades mecánicas (Tabla 4.2). Este comportamiento resulta contrario a lo que se cabría esperar debido a que el *an*-PLA98 tiene un porcentaje de cristalinidad mayor que el PLA98. Este hecho puede estar relacionado con un efecto plastificante provocado por las

cadena de menor tamaño del agente nucleante, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos de la fluidez, determinados por el ensayo de MFI (apartado 4.1).

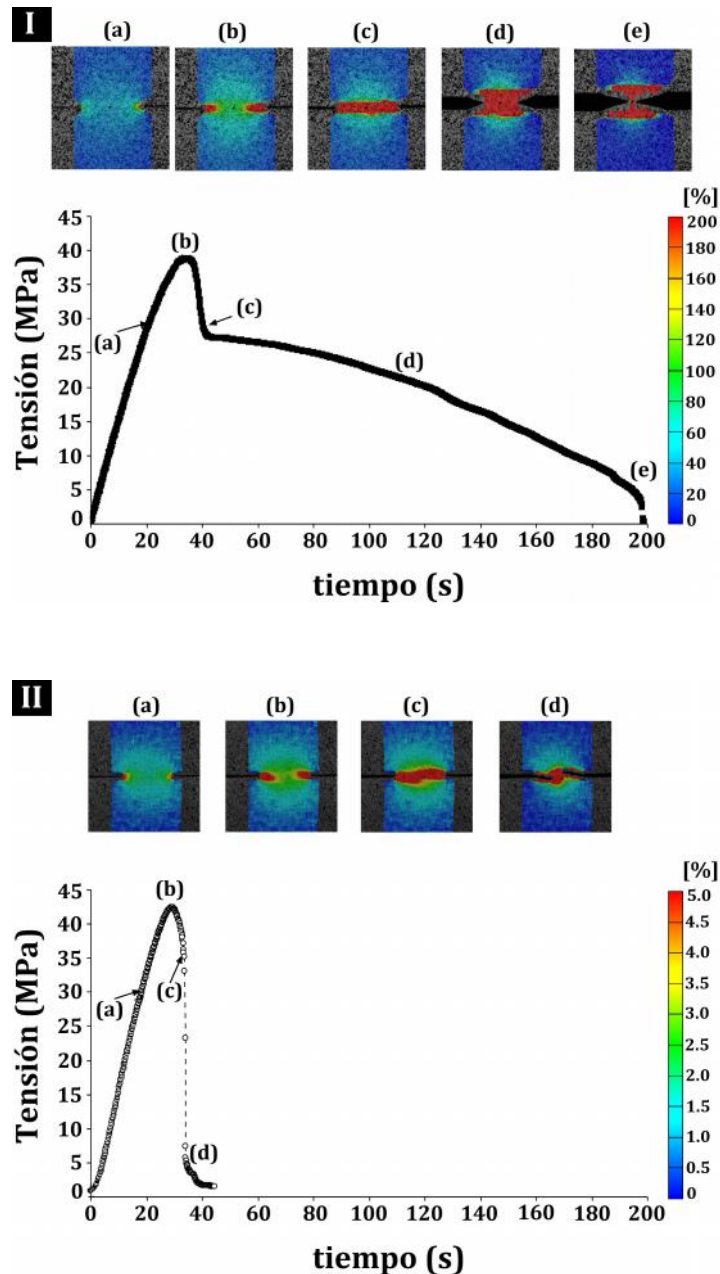
#### **4.4 Caracterización a fractura**

La caracterización a fractura de los films de PLA se realizó mediante la aplicación del método del trabajo esencial de fractura (EWF). Se partió de la comprobación del cumplimiento, por parte de todos los materiales, de los requerimientos básicos en los que se fundamenta el EWF. Seguidamente, se procedió a la caracterización de los materiales según el procedimiento descrito en el apartado 3.4.7.

##### **4.4.1 Comprobación del cumplimiento de los requisitos básicos del método de EWF**

Para comprobar la validez de la aplicabilidad del método del EWF se ensayaron probetas DDENT de tres longitudes de ligamento y se realizó el análisis del campo de deformaciones con un paquete de software GOM-ARAMIS. Mediante la observación de la evolución en el tiempo del mapa de deformaciones que rodea la sección que comprende al ligamento, a partir de los datos generados por la técnica de correlación digital de imágenes (DIC), se puede establecer el inicio de propagación de grieta, lo cual permitiría validar la aplicabilidad del método EWF. Con este fin, se determinaron las distribuciones de la deformación en la zona plástica y en la zona de proceso de la fractura mediante la técnica DIC.

En la Figura 4.6 se muestran, como ejemplo, las curvas tensión-tiempo de muestras del PLA98T y PLA98 con una longitud de ligamento ( $l$ ) aproximada de 10 mm. Además, se incluye una secuencia de fotografías, tomadas durante el ensayo a distintos intervalos de tiempo, junto con una escala de colores indicativa del nivel de deformaciones, en las que se evidencian las deformaciones plásticas y elásticas cerca de la punta de la grieta. Curvas tensión-tiempo similares a las mostradas en la Figura 4.6 se obtuvieron, respectivamente, para muestras del PLA96T y PLA96 y *an*-PLA98T y *an*-PLA98.



**Figura 4.6.** Análisis de la variación del campo de deformaciones con el tiempo donde se muestra el crecimiento de la grieta y la variación del espesor para probetas DDENT de (I) PLA98T y (II) PLA98 de  $\ell = 10$  mm. Los valores de tensión reportados en el eje “y” se calcularon dividiendo la fuerza por la sección inicial del ligamento.

En las curvas tensión-tiempo de los materiales rejuvenecidos, como ocurre para el PLA98T (figura 4.6 I), después de alcanzar la tensión máxima (punto (b)) se observó una estabilización momentánea de tensión (punto (c)). Esta estabilización de la tensión correspondió a la estricción del ligamento, caracterizada por un elevado nivel de deformación, como puede comprobarse en la fotografía (c). Seguidamente se observa un descenso de la fuerza uniforme y gradual con el

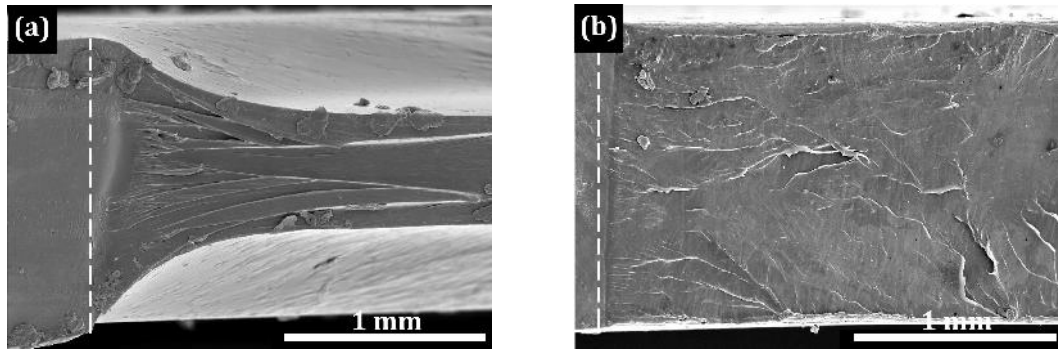
desplazamiento, lo cual se relaciona con una propagación estable de la grieta. El PLA98T, al tener mayor volumen libre, experimenta el fenómeno de la cedencia a un nivel de tensión menor que el PLA98, absorbiendo parte de la energía elástica a través de procesos de deformación plástica y crecimiento estable de grieta, fenómenos característicos de una fractura dúctil.

Por su parte, las curvas tensión-tiempo de los materiales envejecidos, como la obtenida para el PLA98 (figura 4.6 (II)), muestran que la tensión máxima experimentada por estos materiales (punto (b)) fue mayor que en los films rejuvenecidos, junto con una disminución del tiempo necesario para alcanzarla. En este punto (b), se pudo observar un halo de deformación correspondiente a deformaciones elásticas (menores de un 3 %), y por tanto reversibles, que fue mayor para los films envejecidos que para los rejuvenecidos. Seguidamente, después de alcanzar el punto (c) la tensión cayó bruscamente, produciéndose la falla catastrófica casi instantáneamente después de haber sobrepasado dicho punto. En los films envejecidos, debido a su menor capacidad de acomodar deformaciones locales, observada durante los ensayos a tracción (apartado 4.3), ocurre un rápido proceso de recuperación de energía elástica que resulta en un crecimiento de grieta inestable, conduciendo a una fractura frágil prematura.

De ese modo, se pudo establecer que el punto (c) de la figura 4.6 (I) y 4.6 (II) corresponde al inicio de propagación de la grieta para los films rejuvenecidos y envejecidos respectivamente.

En la figura 4.7 se muestran, a modo de ejemplo, micrografías SEM tomadas de la zona del frente de la entalla de muestras post-mortem del PLA98 y PLA98T.





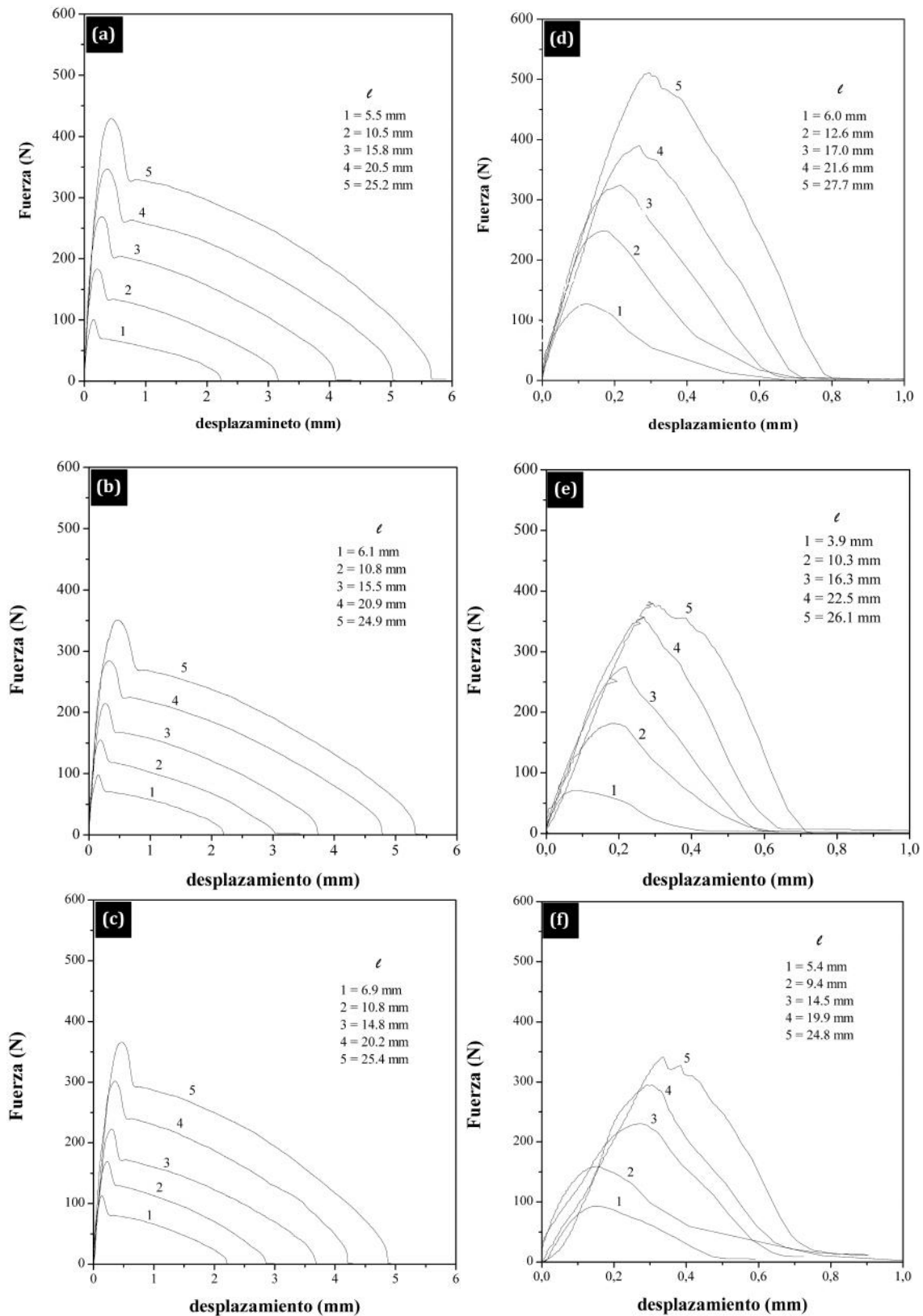
**Figura 4.7.** Micrografías SEM correspondientes a la zona de la entalla de probetas postmortem de  $\ell = 10$  mm de PLA98T (a) y PLA98 (b). La línea discontinua marca el frente de la entalla.

El PLA98T (Figura 4.7a), desarrolló una superficie de fractura lisa con un continuo flujo plástico y una drástica reducción de la sección transversal del ligamento. Por su parte, el PLA98 (Figura 4.7b) presentó una superficie de fractura predominantemente plana con presencia de algunas crestas estiradas y sin signos de deformación plástica extensiva, típica de una fractura frágil por “crazing”. El resto de materiales rejuvenecidos y envejecidos presentaron, respectivamente, un comportamiento similar al del PLA98T y PLA98.

Estas observaciones corroboran los resultados obtenidos mediante DIC. Tras este análisis, se determinó que el inicio de propagación de grieta en los materiales rejuvenecidos tiene lugar después de que el ligamento ha entrado completamente en cedencia, demostrando la aplicabilidad del método del EWF a esos films. Además, las curvas de la Figura 4.6 muestran el desarrollo de un área de cedencia en ambos lados del ligamento de la probeta DDENT, validando así la uniformidad del procedimiento de agudización de la entalla. En los materiales sin tratamiento térmico, por el contrario, el crecimiento la grieta comenzó a propagar sin que se alcanzara la completa cedencia del ligamento, lo que sitúa a estos materiales fuera del campo de aplicación del método del EWF.

#### 4.4.2 Trabajo esencial de fractura (EWF)

A todas las muestras bajo estudio se les aplicó el método del EWF. La figura 4.8 muestran las curvas fuerza-desplazamiento ( $F-d$ ) obtenidas para los films rejuvenecidos y envejecidos.

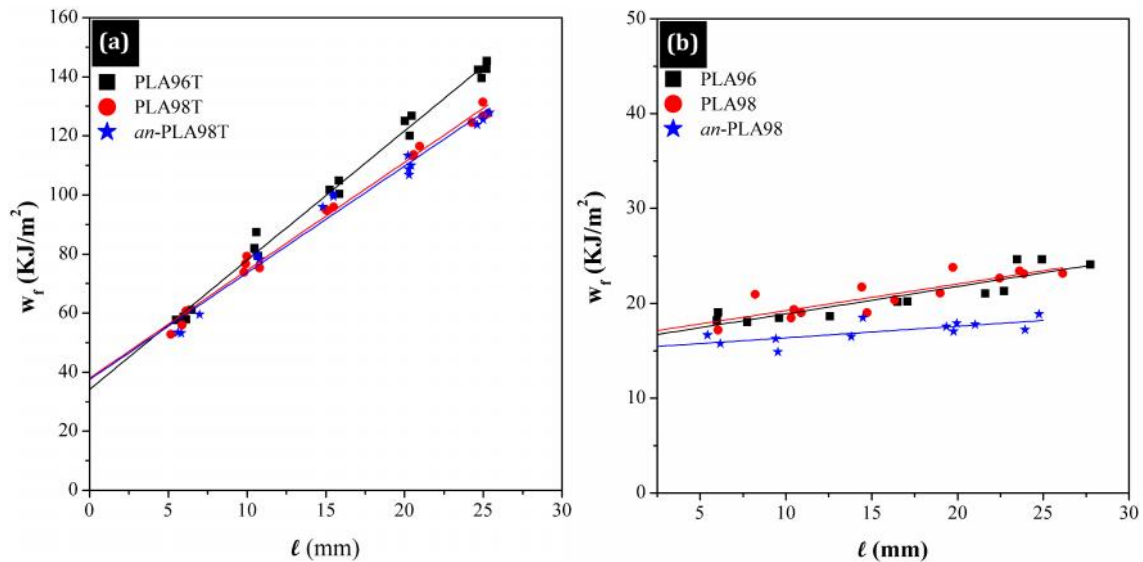


**Figura 4.8.** Curvas fuerza-desplazamiento determinadas durante el ensayo a tracción de probetas DDENT con diferentes longitudes de ligamento para los films rejuvenecidos (PLA96T (a), PLA98T (b), *an*-PLA98T (c)) y envejecidos (PLA96 (d), PLA98 (e) y *an*-PLA98 (f)).

A partir de estas curvas, se puede comprobar el criterio de similitud geométrica, como ocurre en el caso de los materiales rejuvenecidos (Figura 4.8 (a) a la (c)). En el caso de los materiales envejecidos, las curvas muestran una cierta similitud en el rango de longitudes de ligamento comprendido entre 10 y 25 mm (Figura 4.8 (d) a la (f)). Tal semejanza se ve reflejada en la similitud de la pendiente inicial de las curvas, hasta el punto de carga máxima, y en colas paralelas después del inicio de propagación de grieta. En estas muestras, debido a la rápida propagación de grieta, el desgarro que ocurre al final de la fractura de la probeta puede introducir en las curvas  $F-d$  algunas discontinuidades notables, especialmente visibles en las longitudes de ligamento más pequeñas, en la forma de una suave caída de la carga en la etapa final de la rotura.

De ese modo puede concluirse que las muestras con tratamiento térmico son las únicas que cumplen con todos los requisitos establecidos para la aplicación de la técnica del EWF. No obstante, como puede apreciarse en los diagramas de  $w_f$  en función de  $\ell$  mostrados en la Figura 4.9, los materiales sin tratamiento térmico presentan una relación lineal entre  $w_f$  y  $\ell$  (coeficientes de regresión de 0.7, 0.8 y 0.5), permitiendo la determinación de los parámetros de fractura  $w_e$  y  $\beta w_p$ . Estos parámetros, debido a que las probetas no cumplen con todos los prerrequisitos considerados en la teoría del EWF, y que los coeficientes de regresión no son muy elevados, se pueden emplear para realizar comparaciones cualitativas. La tabla 4.3 resume de los valores de los parámetros de fractura determinados para todos los materiales.

De los datos mostrados en la tabla 4.3 resulta evidente que el tratamiento térmico causa un cambio drástico en los parámetros de fractura de los tres materiales, evidenciado por un notable incremento en  $w_e$  de un 120 % y en  $\beta w_p$  de un 1200-1300 %. El gran incremento en  $\beta w_p$  pueden relacionarse con la deformación plástica desarrollada alrededor de la sección del ligamento y que puede ser apreciada en las probetas post-mortem de DDENT (Figura 4.7).



**Figura 4.9.** Trabajo específico de fractura ( $w_f$ ) en función de la longitud de ligamento ( $l$ ) para los films rejuvenecidos (a) y envejecidos (b).

**Tabla 4.3.** Valores del trabajo específico esencial de fractura ( $w_e$ ) y del término plástico ( $\beta w_p$ ) para todos los materiales

<b>Materiales</b>	$w_e$ (KJ/m <sup>2</sup> )	$\beta w_p$ (MJ/m <sup>3</sup> )	$R^2$
<i>Envejecidos</i>			
PLA96	15.9±0.8	0.29±0.1	0.81
PLA98	16.4±0.8	0.28±0.1	0.73
an-PLA98	15.2±0.6	0.12±0.1	0.52
<i>Rejuvenecidos</i>			
PLA96T	34.1±1.7	4.4±0.1	0.99
PLA98T	37.9±1.5	3.66±0.1	0.99
an-PLA98T	37.5±2.6	3.61±0.2	0.98

El efecto causado por la proporción de enantiómero L-láctico en el comportamiento a fractura evaluó mediante la comparación de ambos grados de PLA. En los films sin tratamiento de rejuvenecimiento, se observó que el PLA96 y PLA98 presentan valores de  $w_e$  y  $\beta w_p$  similares. En el caso de las muestras rejuvenecidas de ambos grados de PLA, se encontró que el PLA98T presenta un valor de  $w_e$  ligeramente superior que el PLA96T. De acuerdo con Mai et al. [164],  $w_e$  comprende al proceso de deformación plástica de la sección del ligamento (FPZ) y el trabajo necesario para que la grieta comience a crecer. Consecuentemente,  $w_e$  será mayor cuanto mayor sean los valores de  $\sigma_y$  y de la deformación hasta estricción ( $\epsilon_y$ ), como ocurrió en el ensayo de tracción para el PLA98T en comparación con el PLA96T (Tabla 4.2). Siguiendo el mismo razonamiento, las

curvas esfuerzo-deformación representadas en las figuras 4.4 (a) y 4.4 (b), hasta el punto de cedencia, muestran que el área bajo las curvas  $\sigma > \nu$  de los materiales rejuvenecidos es mucho mayor que la de sus respectivas probetas envejecidas, justificando los mayores valores de  $w_e$ . Con respecto a  $\beta w_p$ , por el contrario, los mayores valores corresponden al PLA96T. Arkireyeva y colaboradores encontraron que  $\beta w_p$  aumenta con el incremento de la ductilidad y disminuye con el aumento de  $\sigma_y$  [165]. Los resultados de los ensayos mecánicos desarrollados son consistentes con el trabajo de Arkireyeva, debido a que el PLA96T presentó mayor  $\varepsilon_b$  y menor  $\sigma_y$  (Tabla 4.2).

Por su parte, la influencia del agente nucleante en los parámetros de fractura se evaluó mediante la comparación del PLA98 y el *an*-PLA98. Los datos mostrados en la tabla 4.3 demuestran que el agente nucleante no afectó a los parámetros de fractura del PLA, ya que las variaciones observadas para  $w_e$  y de  $\beta w_p$  se encuentran dentro del rango del error experimental, independientemente del estado de envejecimiento.

## **4.5 Simulación de un proceso de termoconformado de los films de PLA**

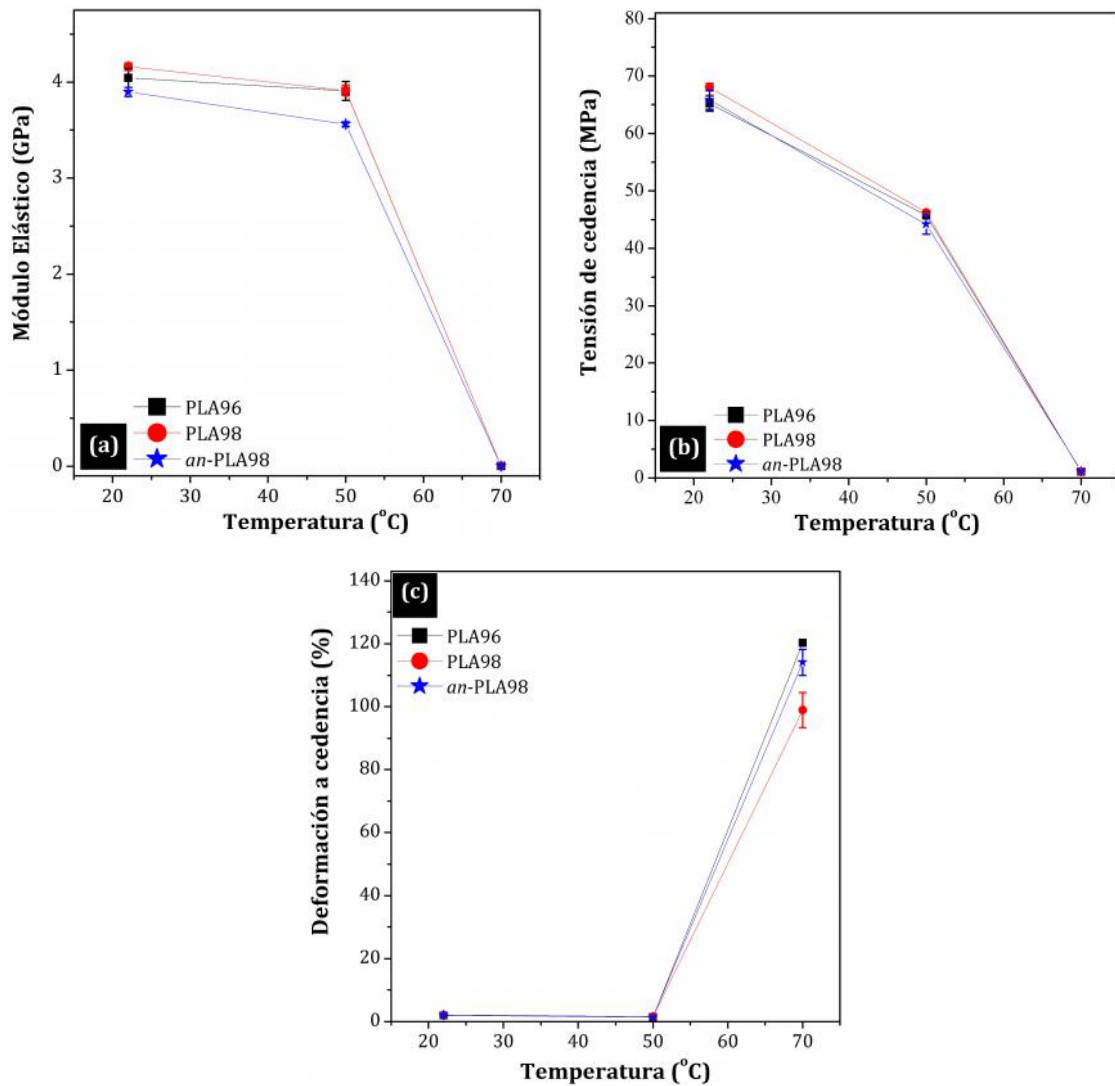
Se realizó la simulación de un proceso de termoconformado mediante ensayos de tracción uniaxial desarrollados bajo diferentes condiciones (sección 3.3.2). Los resultados alcanzados con este estudio se agrupan en torno a: (i) el comportamiento de los films durante la simulación del proceso de termoformado y (ii) los efectos de la orientación uniaxial en el comportamiento mecánico y dinámico de los films.

### **4.5.1 Ensayos de tracción uniaxial a diferentes temperaturas y velocidades de separación de mordazas**

#### **Influencia de la temperatura en el comportamiento mecánico**

Los valores de las propiedades mecánicas, evaluados a partir de las curvas de tensión-deformación, en función de la temperatura de ensayo se muestran en la Figura 4.10. El incremento de temperatura desde 22 °C hasta 50 °C produce una disminución de del módulo elástico ( $E$ ) (Figura 4.10 (a) y de la tensión a cedencia

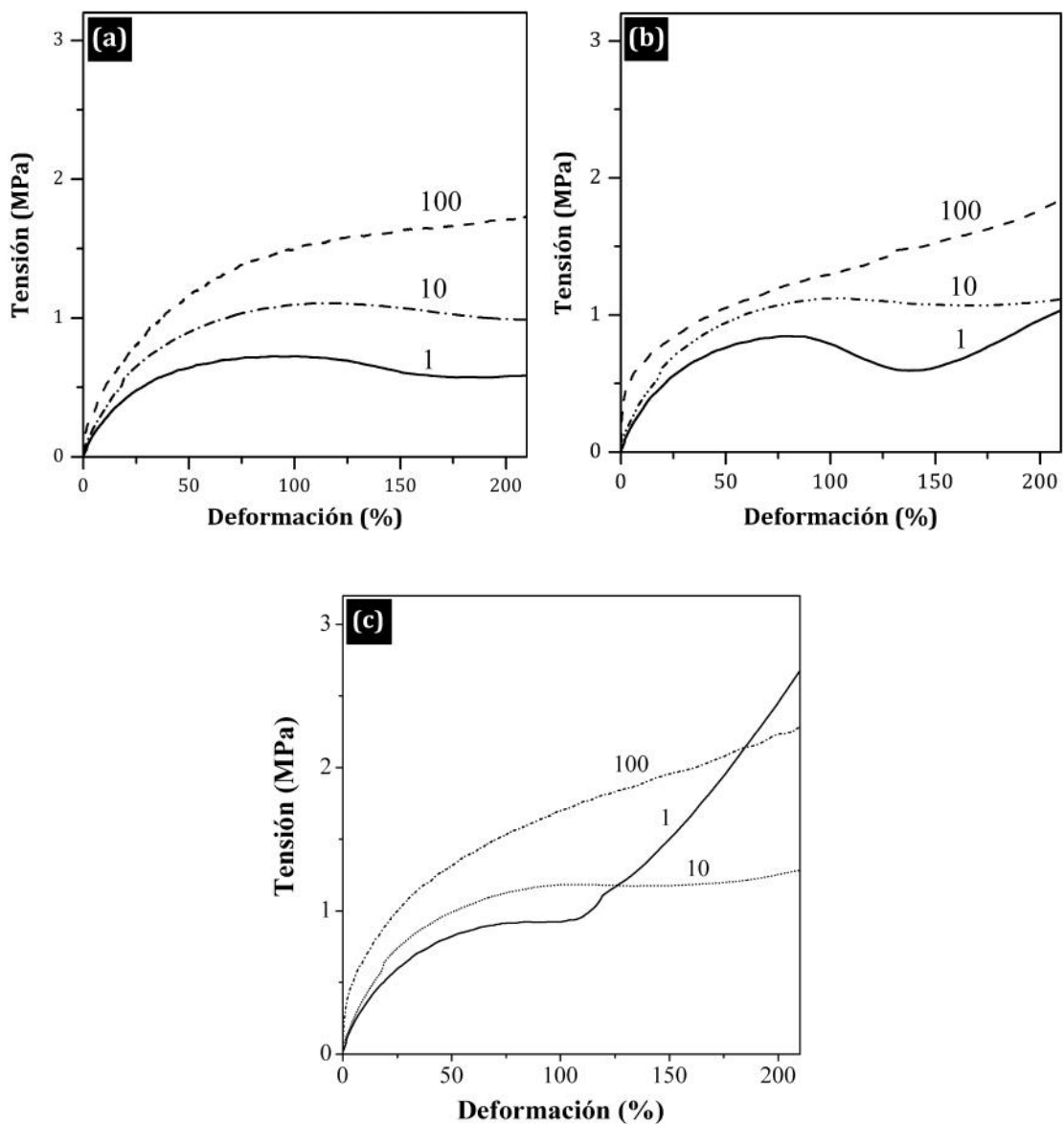
( $\sigma_y$ ) (Figura 4.10 (b)). No obstante, los films de los tres materiales continuaron exhibiendo una fractura frágil, como puede deducirse de sus bajos valores de deformación a rotura ( $\varepsilon_b$ ) (Figura 4.10 (c)). Seguidamente, a medida que la temperatura se acerca a los 60 °C, se observó un abrupto cambio en el comportamiento mecánico, caracterizado por una caída de  $\sigma_y$  y  $E$  y un incremento  $\varepsilon_b$ . Este cambio en el comportamiento mecánico está relacionado con la transición vítrea de los films. A 70 °C los films presentaron un comportamiento mecánico completamente dúctil, alcanzando deformaciones de hasta un 400 % sin llegar a ruptura y con unos valores de  $\sigma_y$  y  $E$  muy bajos. Por tanto, debido a que permite alcanzar elevadas deformaciones a bajos esfuerzos, para la simulación del proceso de termoformado se seleccionó la temperatura de 70 °C.



**Figura 4.10.** Variación de las propiedades mecánicas de los films de PLA en función de la temperatura.

## Efecto de la velocidad de deformación en el comportamiento mecánico a alta temperatura

En la figura 4.11 se muestran las curvas tensión-deformación obtenidas para los tres materiales ensayados a 70 °C y a velocidades de separación de mordazas de 1, 10 y 100 mm/min., correspondientes a velocidades de deformación iniciales de 0.00031, 0.0032 y 0.033 s<sup>-1</sup> respectivamente. En los tres casos, el proceso de deformación ocurrió de forma gradual sin presencia de un área de cedencia localizada bien definida. En función de la velocidad de ensayo, la cedencia tuvo lugar a valores de deformaciones situados entre un 50 y un 100 %.



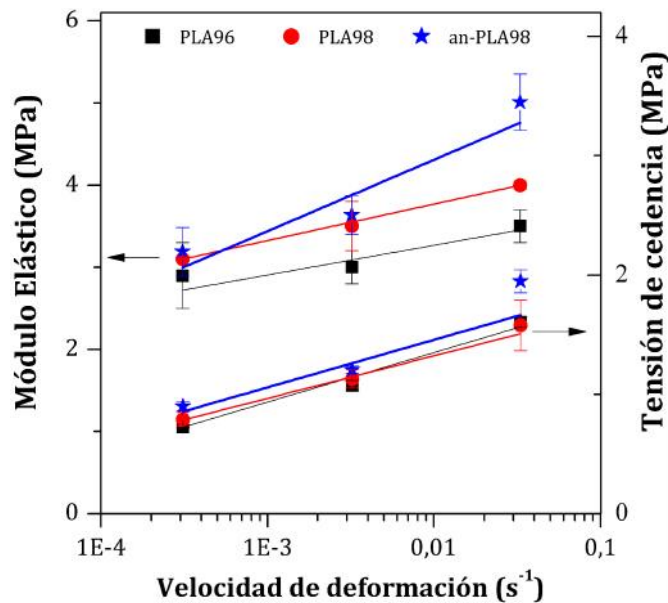
**Figura 4.11.** Curvas tensión-deformación obtenidas de los ensayos a tracción realizados a 70 °C y diferentes velocidades de separación de mordazas (1, 10 y 100 mm/min.) para el PLA96 (a), PLA98 (b) y *an*-PLA98 (c).

Después de la cedencia, las curvas mostraron un fenómeno de endurecimiento por deformación, atribuido a procesos de orientación y posible cristalización inducidos por la deformación, que serán discutidos más adelante. Ese tipo de comportamiento es deseable en procesos industriales de termoformado ya que contribuye a obtener piezas de gran calidad con menores variaciones de espesor (auto-nivelación) [166]. A velocidades de separación de mordazas iguales o superiores a 10 mm/min. se encontró que el inicio del fenómeno de endurecimiento se desplazó hacia valores de deformación menores.

Al comparar al PLA96 (Figura 4.11 (a)) y PLA98 (Figura 4.11 (b)), resulta importante resaltar que el PLA98 ensayado a 1 mm/min. mostró, inesperadamente, la misma velocidad de endurecimiento que al ser ensayado a 100 mm/min. Este efecto también apareció en el *an*-PLA98 (Figura 4.11 (c)). En la práctica, el ensayo desarrollado a 1 mm/min. tardó 80 minutos en completarse, lo que equivaldría a un tratamiento térmico de recocido [25, 167]. Por tanto, a esta temperatura, la cristalización puede ser promovida por dos mecanismos diferentes: orientación inducida por deformación y/o recocido térmico.

En la figura 4.12 se representa la variación del módulo elástico ( $E$ ) y de la tensión de cedencia ( $\sigma_y$ ) en función de la velocidad de deformación. En esta figura se puede apreciar una tendencia lineal para ambos parámetros mecánicos ( $E$  y  $\sigma_y$ ) con el logaritmo de la velocidad de deformación, la cual permitiría la predicción del comportamiento a tracción a velocidades no ensayadas. Así mismo, se aprecia que a igual velocidad de deformación los valores de la tensión de cedencia ( $\sigma_y$ ) son similares para los tres materiales. Los valores de  $\sigma_y$ , debido a que corresponden al esfuerzo necesario para comenzar a deformar al material, pueden ser utilizados como un criterio de facilidad conformabilidad. De acuerdo con estos resultados, la facilidad de conformabilidad del PLA parece ser independiente de la proporción de enantiómero L-láctico y de la presencia del agente nucleante. En relación con el módulo, al comparar ambos grados de PLA se puede apreciar que el PLA98 presentó mayores valores de  $E$  que el PLA96. El efecto del agente nucleante en el módulo sólo es evidente a partir de velocidades de separación de mordazas superiores a 10 mm/min.





**Figura 4.12.** Variación del módulo elástico y de la tensión de cedencia en función de la velocidad de deformación. Los ensayos se realizaron a 70 °C y diferentes velocidades de separación de mordazas (1, 10 y 100 mm/min.).

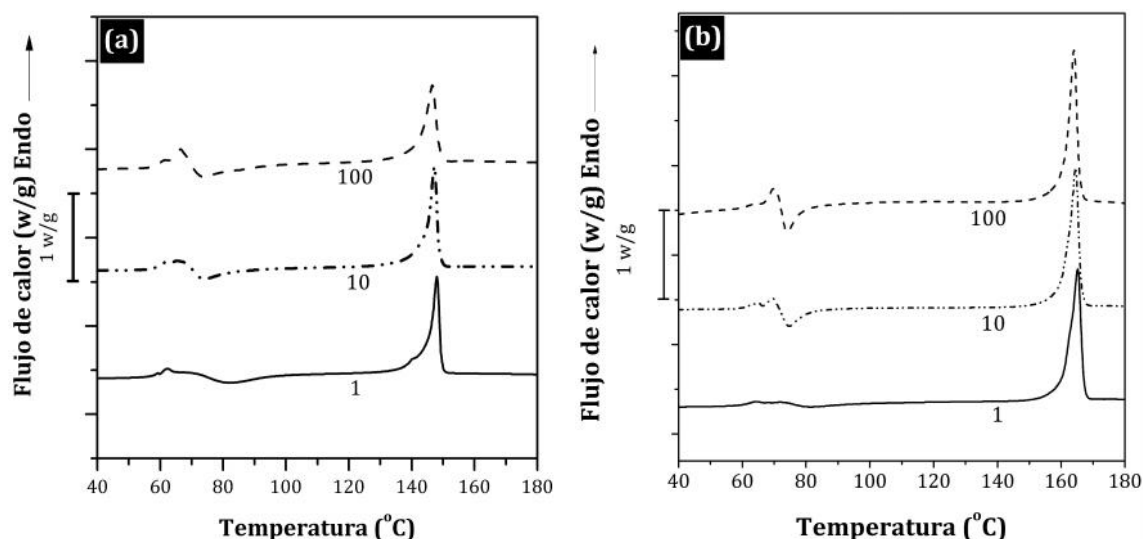
#### **Efecto de la velocidad de deformación en el comportamiento térmico y en la estructura cristalina**

Durante el desarrollo de un proceso de termoconformado, en dependencia del espesor y de la forma del objeto moldeado, algunas áreas pueden experimentar diferentes grados de deformación y velocidades de deformación, lo que induciría diferentes grados de orientación y/o de cristalinidad [168]. Consecuentemente, es esperable que las propiedades mecánicas de la pieza termoconformada no sean uniformes sino, más bien, variables. Por tanto, para poder evaluar la influencia del proceso de orientación en las propiedades mecánicas, es necesario conocer las propiedades térmicas de la pieza termoconformada. Con este fin, se evaluaron las propiedades térmicas de probetas post-mortem de los ensayos de tracción realizados a 70 °C y a diferentes velocidades de separación de mordazas. Excepcionalmente, para la velocidad de deformación de 100 mm/min. se caracterizaron probetas estiradas a 70 °C hasta un 200 % y un 400 % de deformación.

La Figura 4.13 muestra los termogramas correspondientes a los primeros calentamientos de las muestras estiradas hasta un 200 % empleando diferentes velocidades para el PLA96 y el PLA98. El *an*-PLA98 mostró un comportamiento

muy similar al observado para el PLA98, por lo que no se incluyó. En esta figura se evidencia la presencia de variaciones estructurales entre las muestras estiradas con respecto a sus correspondientes films de partida. El PLA96 muestra una señal endotérmica que puede relacionarse con el fenómeno de cristalización en frío, que no está presente en el film original (Figura 4.2). A medida que se incrementó la velocidad de ensayo, la temperatura correspondiente al máximo del pico de cristalización en frío se desplazó hacia menores temperaturas, llegando hasta los 75 °C en la muestra ensayada a 100 mm/min. En el caso del PLA98, para los films estirados a 1 mm/min., el termograma no muestra el pico de cristalización en frío, confirmando la anterior hipótesis de que el film habría recristalizado durante el ensayo [169]. Por otra parte, los films de PLA98 estirados a 10 y 100 mm/min. mostraron un comportamiento similar al de los films de PLA96, con la presencia a 75 °C de un pico endotérmico.

En la tabla 4.4 se muestra un resumen de las propiedades térmicas evaluadas a partir de los primeros calentamientos de los films deformados hasta un 200 % empleando diferentes velocidades de separación de mordazas. Los resultados muestran que el estirado, en todos los casos, afecta al área de la transición vítrea y al contenido aparente de la fase cristalina presente. La  $T_g$  disminuyó ligeramente con el incremento de la velocidad de deformación, pasando de 63-64 °C a alrededor de 60-62 °C en las probetas estiradas. Sin embargo, la entalpía de relajación ( $\Delta H_{rel}$ ) mostró una tendencia que puede ser correlacionada con el tiempo de duración de ensayo de tracción (i.e. el tiempo de permanencia de las muestras dentro de la cámara térmica), encontrándose que los menores valores de  $\Delta H_{rel}$  estuvieron asociados con las velocidades de deformación más lentas.



**Figura 4.13.** Termogramas correspondientes a los primeros calentamientos de los films estirados a 70 °C y a velocidades de separación de mordazas de 1, 10 y 100 mm/min para el PLA96 (a) y PLA98 (b). Las muestras se tomaron de la zona central de probetas post-mortem de los ensayos de tracción.

**Tabla 4.4.** Propiedades térmicas determinadas a partir de los termogramas correspondientes a los primeros calentamientos para las probetas post-mortem de los ensayos de tracción desarrollados a 70 °C, empleando velocidades de separación de mordazas de 1, 10 y 100 mm/min. y llegando hasta deformaciones de un 200 % y un 400 %.

Material			Propiedades térmicas						
Muestra	v (mm/min)	$\epsilon$ (%)	$T_g$ (°C)	$\Delta H_{rel}$ (J/g)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
PLA96	A	0	62	0,8	-	-	147	29,3	31,5
	1	200	61	1,7	82	9,9	148	30,0	21,6
	10	200	59	3,0	74	11,1	147	30,0	20,3
	100	200	60	5,9	74	10,4	147	29,6	20,6
	100-A*	200	59	-	-	-	147	27,8	29
	100	400	67	5,2	74	12,9	148	31,6	20,0
PAL98	A	0	61	-	-	-	166	38,5	41,4
	1	200	62	0,5	81	3,7	165	38,9	37,8
	10	200	62	3,3	75	8,2	164	39,1	33,2
	100	200	62	3,9	74	10,5	164	41,5	33,4
	100-A*	200	64	-	-	-	164	37,3	40,1
	100	400	65	4,6	75	10,3	165	39,9	31,8
an-PLA98	A	0	63	-	-	-	165	42,5	45,7
	1	200	62	0,2	83	2,9	165	38,6	38,4
	10	200	63	1,2	83	9,6	165	40,1	32,8
	100	200	62	3,0	74	7,3	163	41,4	36,7
	100-A*	200	65	-	-	-	163	38,8	41,7
	100	400	63	3,9	75	7,8	165	39,2	33,8

A: representa un recocido térmico a 110 °C durante 6 h.

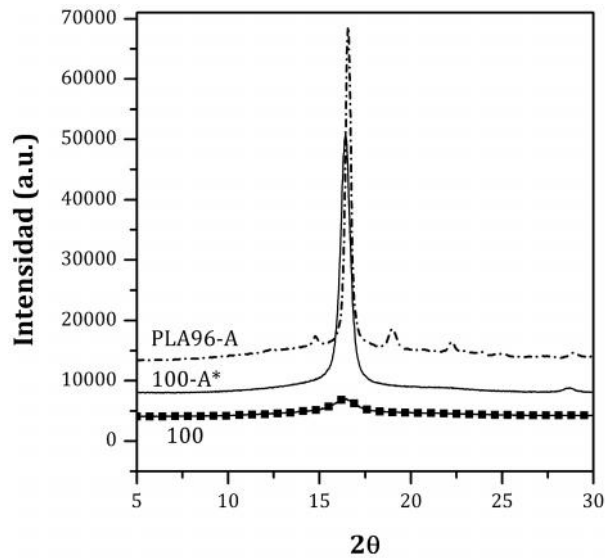
A\*: representa un recocido térmico a 75 °C durante 5 minutos.

En la Tabla 4.4, además, para cada material se incluyen las propiedades térmicas de muestras estiradas a 100 mm/min. hasta un 400 % de deformación. Al comparar las probetas estiradas un 200 % y un 400 % no se aprecian variaciones significativas en el comportamiento térmico de ninguno de los tres materiales.

Por otra parte, puede afirmarse que el estirado, independientemente de la velocidad de deformación, promueve un aparente incremento del porcentaje de cristalinidad ( $X_c$ ). Este aparente incremento en  $X_c$ , de acuerdo a los datos de DSC, fue de un 20 % para el PLA96, un 30 % para el PLA98 y de un 35 % para el *an*-PLA98. Para confirmar estos resultados, adicionalmente, probetas post-mortem estiradas hasta una deformación de un 200% a 70 °C y 100 mm/min. fueron analizadas por difracción de rayos X a grandes ángulos (WAXS). En la figura 4.14, a modo de ejemplo, se muestra el difractograma obtenido para la muestra del PLA96. El PLA98 y el *an*-PLA98 presentaron un comportamiento similar, por lo que no se muestran aquí. Las probetas estiradas, como en este caso para el PLA96, sólo mostraron un pico dilatado de muy baja intensidad a un ángulo  $2\theta$  de 16.3 grados, como se aprecia en la Figura 4.14, en la que también se muestra un film que ha sido recocido a 110 °C durante 6 horas (PLA96-A). Este film, de acuerdo al ensayo por DSC, tiene un valor de  $X_c$  de 31.5 % (Tabla 4.4). La cristalinidad estimada mediante WAXS para los films estirados, por tanto, está en contradicción con los valores de  $X_c$  determinados por DSC.

Esa contradicción puede explicarse si se considera que la mayor parte de la estructura cristalina observada mediante DSC en los films estirados se desarrolló a temperaturas justo por encima de la  $T_g$  durante el propio proceso de calentamiento. El estirado de los films no promueve la completa cristalización, sino un estado semi-ordenado, con conformaciones cercanas a la de los cristales pero sin un espaciado regular. Un estado similar ha sido descrito por Stoclet y colaboradores como una fase mesomórfica [107, 108], encontrado durante el estudio del estiramiento uniaxial de films de PLA obtenidos por extrusión soplado. Una vez que las cadenas del polímero alcanzan la energía necesaria para moverse, ocurre un re-arreglo de esa fase mesomórfica transformándose en una estructura cristalina, con una variación de energía menor que en el caso de que el estado

previo fuera el vítreo. Por tanto, el pico exotérmico considerado como “cristalización en frío” en realidad corresponde a la variación de energía entre este estado meta-estable y el estado cristalino, o sea, la fusión de esta fase mesomórfica y su posterior cristalización.

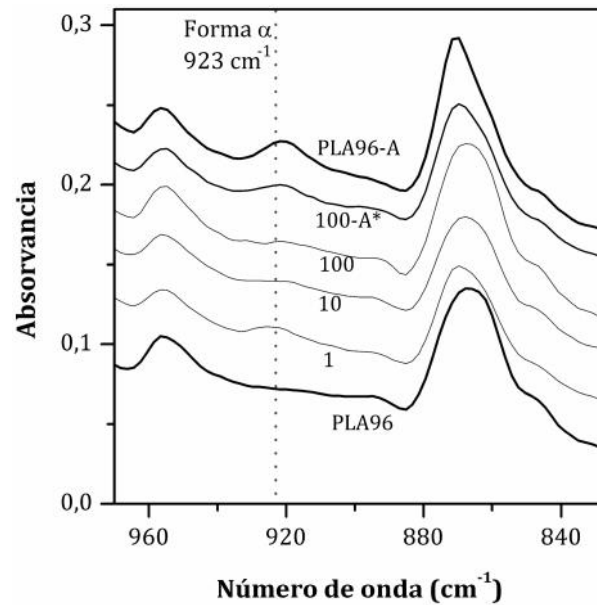


**Figura 4.14.** Espectros WAXS correspondientes a los films estirados (200 %) antes y después de someterlos a un recocido a 70 °C durante 5 min.

Para verificar esta hipótesis, los films estirados un 200 % a 100 mm/min. fueron recocidos a 75 °C durante 5 minutos (PLA96-100A\*, PLA98-100A\* y *an*-PLA98-100A\*) y analizados mediante DSC (Tabla 4.4) y WAXS (Figura 4.14). Ese breve tiempo a baja temperatura, en comparación con las condiciones de recristalización típicas del PLA [25], fue suficiente para promover un gran incremento de la cristalinidad, como se evidencia al comparar los difractogramas en la Figura 4.14. Este comportamiento indica que, en los films estirados, las moléculas están orientadas de forma regular, con conformaciones cercanas a la del estado cristalino pero sin un espaciado regular.

Los espectros de infrarrojos (FTIR) de los films aportan más información acerca de este fenómeno. En la figura 4.15 se muestran varios espectros FTIR correspondientes a films de PLA96 y probetas post-mortem de tracción. En ella se puede apreciar que las muestras recocidas térmicamente (PLA96A y PLA96E100A\*), con valores de  $X_c$  evaluados por DSC de 30 %, muestran un pico de absorción bien definido a 923  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la fase cristalina  $\alpha$ . Sin

embargo, a pesar de haber mostrado valores de  $X_c$  de aproximadamente un 20 %, los espectros de los films estirados no mostraron esa banda de absorción, semejándose más a los espectros de los films sin estirar (amorfo) que a los espectros de los films cristalinos.



**Figura 4.15.** Sección de los espectros FT-IR correspondientes a muestras del PLA96 sometidos a diferentes condiciones de estirado (70 °C y diferentes velocidades de deformación: 1, 10 y 100 mm/min) y/o recocido (*A* representa los films recocidos térmicamente a 110 °C durante 6 h y *A\** representa los films recocidos térmicamente a 75 °C durante 5 min). Adicionalmente, en la parte inferior se presenta el espectro IR del film sin tratar (PLA96).

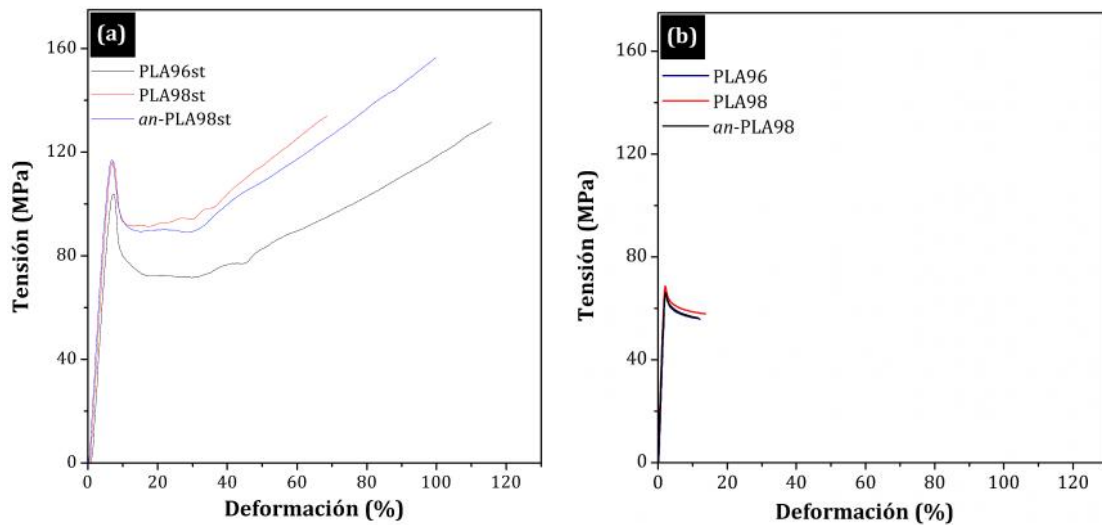
#### 4.5.2 Comportamiento mecánico de los films orientados uniaxialmente

Para evaluar la influencia de un proceso de termoconformado en el comportamiento mecánico y termo dinamomecánico del PLA, se realizó la orientación uniaxial de muestras de los films, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2. Estas muestras orientadas se utilizaron para troquelas probetas (ver Figura 3.9) para las caracterizaciones mecánica y termo dinamomecánica.

#### Influencia del proceso de termoconformado en las propiedades mecánicas

La figura 4.16 muestra las curvas tensión-deformación obtenidas a partir de ensayos a tracción realizado sobre probetas de los tres films orientados (PLA96*st*, PLA98*st* y *an*-PLA98*st*). Además, con fines comparativos, se han incluido las curvas

tensión-deformación para los films de partida, es decir antes de someterlos al proceso de orientación uniaxial.



**Figura 4.16.** Curvas tensión-deformación obtenidas a partir de ensayos a tracción desarrollados a 22 °C y 10 mm/min. para los films orientados (a) y para los films de partida (b).

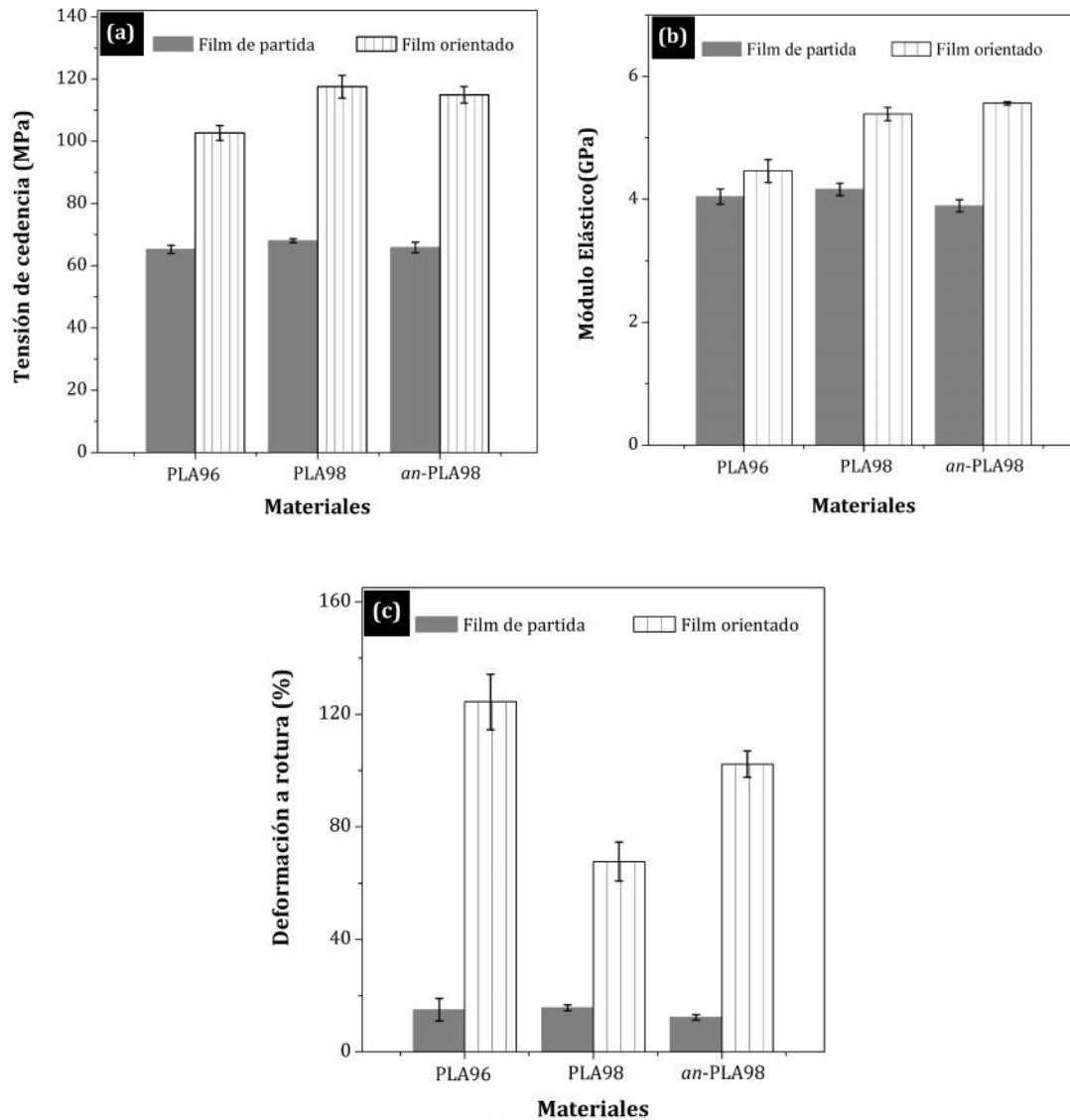
Se observó un drástico cambio en el comportamiento mecánico de los films orientados (termoconformados) con respecto a los films de partida (Figura 4.4a). Los films orientados mostraron presencia de cedencia con formación de cuello localizado, lo que contrasta con la rotura tipo frágil dominada por la presencia de crazes presente en los films de partida. Seguidamente, la sección del cuello se propagó de forma estable a un valor constante de tensión, mayor que la tensión de cedencia de los films originales. Finalmente, se pudo identificar un efecto de endurecimiento por deformación, encontrándose valores de deformación a rotura superiores a los encontrados para sus respectivos films de partida. El fallo de los films orientados se produjo con presencia de desgarro. Ese comportamiento es similar al de polímeros semicristalinos con morfologías inducidas por el procesado, en los que las estructuras cristalinas están orientadas en la dirección de ensayo [166].

Las propiedades a tracción determinadas para los films orientados aparecen representadas en la figura 4.17. Además, con fines comparativos, se han incluido las propiedades mecánicas de sus correspondientes films de partida. El estirado no sólo provoca un incremento significativo de la rigidez y de la tensión a cedencia

sino que también aumenta la deformación a rotura. Es bien conocido que las propiedades de los polímeros semicristalinos dependen significativamente del grado de cristalinidad y de la morfología/orientación de los dominios cristalinos [166]. A pesar de que los ensayos por DSC mostraron un aparente incremento en la cristalinidad, que justificaría el incremento en  $E$  y  $\sigma_y$ , los valores encontrados para los films de PLA estirados fueron mayores que los reportados para probetas de PLA con un índice de cristalinidad similar pero obtenido mediante recocido térmico ( $E=4.1$  GPa y  $\sigma_y=75.4$  MPa) [24]. Los materiales estirados presentan una elevada orientación molecular, por lo que durante una sollicitación mecánica una gran parte de la carga es utilizada para deformar los enlaces covalentes de las cadenas carbonadas, altamente resistentes.

Al comparar ambos grados de PLA, se encontró que la tendencia seguida por  $\sigma_y$  para los films orientados es la misma que la observada para los films de partida. Sin embargo, aparecen diferencias significativas en el módulo elástico y en la deformación a rotura. El PLA98st mostró valores de  $E$  mayores pero menores  $\varepsilon_y$  que el PLA96st. Estas diferencias revelan que la elección de uno u otro grado particular puede ser importante si la aplicación final implica un procesado por termoconformado profundo, es decir, aplicando grandes deformaciones. Por su parte, el agente nucleante sólo afectó a la deformación a rotura ( $\varepsilon_b$ ), provocando un incremento adicional de  $\varepsilon_b$  de alrededor de un 50 % con respecto al PLA98st.





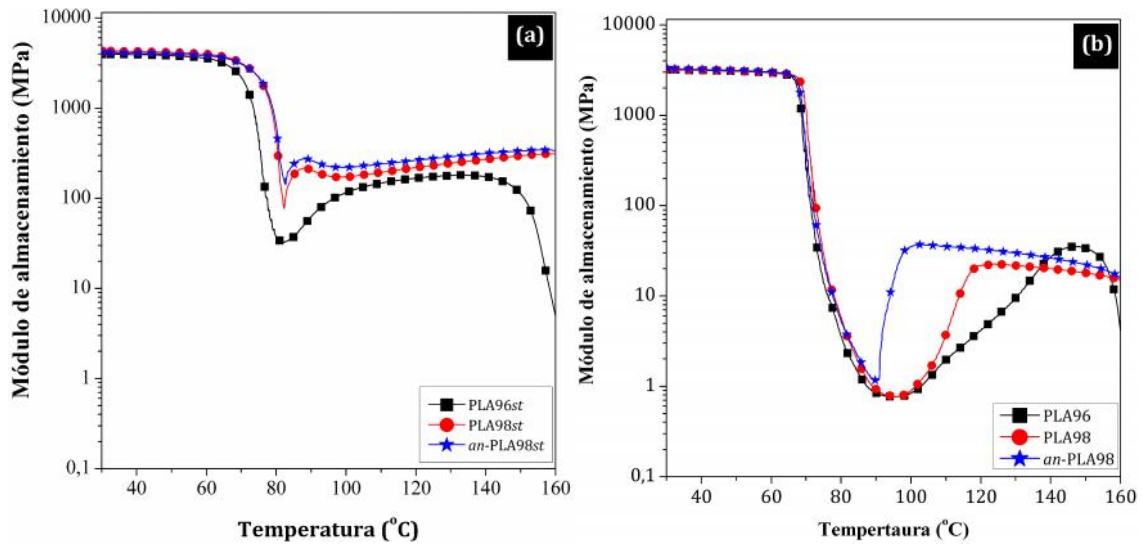
**Figura 4.17.** Parámetros mecánicos obtenidos para los films orientados y para sus correspondientes films de partida: tensión de cedencia (a), módulo elástico (b) y deformación a rotura (c).

### **Influencia del proceso de termoconformado en las propiedades dinamo-mecánicas**

Los resultados del análisis térmico-dinamo mecánico (DMTA) para los films orientados uniaxialmente se muestran en la figura 4.18 (a), en la que se representa la variación del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) con la temperatura. Con fines comparativos, también se han incluido las curvas DMTA de los films de partida (Figura 4.18 (b)). El proceso de orientación conduce a un incremento de la rigidez para los tres materiales, como lo demuestran los valores de  $E'$  determinados a 30 °C (Tabla 4.5). Estos resultados concuerdan con los valores previamente

reportados para el módulo elástico (Figura 4.17 (b)). Por tanto, las mismas tendencias relacionadas con la influencia de la proporción de enantiómero L-láctico y de la presencia del agente nucleante pueden explicarse empleando los mismos argumentos basados en la orientación y la estructura cristalina.

En la figura 4.18, además, se aprecia un cambio en el comportamiento dinamo-mecánico a temperaturas cercanas a la  $T_g$  ( $\sim 65^\circ\text{C}$ ), caracterizado por una drástica disminución de  $E'$ . En el caso de los films de partida (Figura 4.18 (b)), esa disminución llega hasta alcanzar un valor de  $E'$  de 1 MPa y seguidamente, a medida que la temperatura continúa ascendiendo, ocurre una ligera recuperación de la rigidez, llegando a los 10-20 MPa, manteniéndose estable en ese valor hasta que comienza la fusión del PLA. Ese tipo de comportamiento puede explicarse a través de un incremento de la cristalinidad producida durante el fenómeno de cristalización en frío analizado mediante DSC y discutido previamente. Sin embargo, en el caso de los films orientados la caída del módulo de almacenamiento no fue tan marcada como en sus correspondientes films de partida y, además, a la temperatura de  $90^\circ\text{C}$  mostró un rápido incremento de  $E'$ . Este comportamiento, nuevamente, puede relacionarse con la información proporcionada por los ensayos de DSC, WAXS y FT-IR. Los films orientados presentan una conformación próxima a la de una estructura cristalina que, una vez que las cadenas poliméricas adquieren suficiente movilidad, se reorganizan rápidamente y forman cristalitas [170]. Las cristalitas actúan como puntos de anclaje, limitando la movilidad de las cadenas amorfas del polímero [171], lo que supone un incremento de  $E'$ .



**Figura 4.18.** Variación del módulo de almacenamiento con la temperatura para los films orientados uniaxialmente (a) y para los films de partida (b).

**Tabla 4.5.** Valores del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y de la temperatura en la que  $E'$  alcanza un valor de 2.2 GPa ( $T_{2.2}$ ).

Materiales	$E'$ (GPa) <sup>a</sup>	$T_{2.2}$ (°C)
<i>Films de partida</i>		
PLA96	3.2	68
PLA98	3.2	69
an-PLA98	3.3	68
<i>Films orientados</i>		
PLA96st	3.9	70
PLA98st	4.3	75
an-PLA98st	4.1	76

<sup>a</sup> Valor determinado a 30 °C.

Por otra parte, durante las etapas de sellado y/o de llenado en caliente, un envase está sometido a tensiones termomecánicas que pueden causar deformaciones, conduciendo a su deterioro. Por esa razón, se requiere que durante estos procesos, los envases resistan esas tensiones sin que pierdan su integridad estructural. Actualmente, el poliestireno (PS), el polietilentereftalato (PET) y el polipropileno isotáctico (iPP), con un módulo elástico ( $E$ ) aproximado de 3.5 GPa, 3.1 GPa y 1.5 GPa respectivamente, son los materiales más empleados en la fabricación de envases. Por tanto, resulta razonable asumir que un polímero que mantenga dentro de un amplio rango de temperatura una rigidez similar o superior a la del iPP (1.5 GPa) será apropiado para aplicaciones de envasado en ese rango de

temperaturas. En consecuencia, se puede considerar un módulo elástico arbitrario de 2.2 GPa (un 50 % superior al  $E_{iPP}$ ) como la rigidez mínima requerida en un material plástico para aplicaciones de envase y embalaje. Este criterio, a su vez, también permite realizar comparaciones entre diferentes materiales poliméricos en cuanto a su desempeño frente a sollicitaciones termomecánicas, siendo más estable el polímero que conserve un valor de  $E'$  de 2.2 GPa hasta una temperatura mayor ( $T_{2,2}$ ). Los valores de  $T_{2,2}$ , determinados para todos los films a partir de la figura 4.18, se muestran en la tabla 4.5. Los valores de  $T_{2,2}$  demuestran que la orientación mejora la resistencia a la temperatura para los tres materiales. Así mismo, que este incremento de la resistencia a la temperatura en el PLA98st fue 3 veces mayor con respecto al PLA96st, lo que le atribuye una mayor estabilidad termo-mecánica. En relación con el agente nucleante, si bien no produce un incremento extra de la resistencia a la temperatura tampoco contribuye a su disminución.

#### 4.6 Conclusiones del capítulo

El calentamiento a temperaturas cercanas a la  $T_g$  seguido del tratamiento de templado produce un rejuvenecimiento, con un incremento del volumen libre de las cadenas poliméricas, evidenciado por el desplazamiento de la transición vítrea hacia menores temperaturas y por el incremento de la energía potencial del sistema (desaparición del pico endotérmico a la  $T_g$ ). Como consecuencia, el tratamiento de rejuvenecimiento promueve un cambio en el comportamiento a fractura del PLA de frágil a dúctil, independientemente de la proporción de enantiómero L-láctico o de la presencia de un agente nucleante, con una disminución de la resistencia a la tracción, presencia de cedencia por cizalladura y formación de un cuello localizado. Esto permitió, por primera vez, la aplicación de la técnica del EWF a films de PLA.

Los parámetros de fractura, determinados mediante el método del EWF, mostraron un gran incremento en la tenacidad tras la aplicación del tratamiento de rejuvenecimiento. Respecto a la influencia de la proporción de enantiómero L-láctico en los films, cuando éstos se encuentran en un estado vítreo envejecido, no se aprecian diferencias significativas ni en las propiedades mecánicas ni en el

comportamiento a fractura. Sin embargo, en los films de ambos grados de PLA rejuvenecidos aparecen diferencias en cuanto a la rigidez de cadena: a mayor proporción de enantiómero L-láctico mayor módulo elástico y resistencia a la tracción pero menores deformaciones a rotura. Además, con el incremento de la proporción de enantiómero L-láctico aumenta  $w_e$  pero disminuye el término plástico ( $\beta w_p$ ).

Los ensayos mecánicos desarrollados a diferentes temperaturas y velocidades de separación de mordazas con los films de PLA, independientemente de la proporción de enantiómero L-láctico o de la presencia de un agente nucleante, mostraron que la simulación del termoconformado puede realizarse mediante ensayos de tracción a 70 °C y velocidades de deformación entre 0.03-0.3 s<sup>-1</sup>. Dentro de los límites ensayados, se encontró que ni la proporción de enantiómero L-láctico ni la presencia del agente nucleante afectan significativamente a los parámetros de tracción durante el estirado. Por tanto, la sustitución de un grado por otro y/o la inclusión de un agente nucleante no implican un cambio drástico de los parámetros de procesamiento.

El estiramiento a 70 °C produce algunos re-arreglos estructurales, con la formación de una fase mesomórfica, la cual no es puramente cristalina, aunque es estable a temperatura ambiente. Las propiedades a tracción de esta fase (módulo, tensión de cedencia, deformación a cedencia y a rotura) aumentan con respecto a los films amorfos. Esta fase mesomórfica, cuando se calienta a 75 °C, se reorganiza en una estructura cristalina. Los valores de cristalinidad más elevados se alcanzaron con el grado de PLA con una mayor proporción de enantiómero L-láctico (PLA98). Así mismo, el agente nucleante produjo un incremento significativo de la velocidad de cristalización.

Finalmente, se puede predecir que para obtener productos de PLA que sean estables a elevada temperatura sería necesario: (i) emplear un grado de PLA con una elevada proporción de enantiómero L-láctico, (ii) usar una temperatura de procesamiento de 70 °C y garantizar velocidades de deformación de 0.3-0.03 s<sup>-1</sup>, (iii)

utilizar un agente nucleante y (iv) adicionar una etapa de recocido a 75 °C para estabilizar la forma del producto.

# PLA y compuestos PLA/o-MMT: Extrusión doble husillo

A partir de los resultados de las láminas obtenidas por extrusión monohusillo, se eligió como matrices para la obtención de los compuestos con arcillas modificadas orgánicamente al PLA96 y al PLA98 Modificado con un 5 % en masa de agente nucleante, éste último en adelante *an*-PLA98. Estas matrices fueron seleccionadas para poder abarcar los dos extremos posibles en lo referente a desarrollo de fase cristalina: la primera corresponde al caso más amorfo mientras que la segunda corresponde a la que puede potencialmente ser más cristalina.

Los compuestos se obtuvieron en forma de films mediante un proceso de extrusión doble husillo seguido de un calandrado. También se elaboraron films con exactamente los mismos pasos de procesado que los compuestos pero sin arcilla (blancos), para poder evaluar la influencia del contenido de MMT descartando la posible influencia de las etapas que implican reprocesar la matriz.

En este capítulo, se analizan los efectos provocados en la estructura y propiedades de los films causados por los siguientes factores.

- 1.- Procesado
- 2.- Contenido de arcilla
- 3.- Tratamiento térmico de rejuvenecimiento

El capítulo se estructura de la siguiente manera. En el apartado 5.1 se presenta de la discusión de la caracterización estructural, morfológica y térmica de los films de compuestos y sus respectivos blancos. Seguidamente, en los apartados 5.2 y 5.3 se analizan las propiedades mecánicas y comportamiento a fractura, respectivamente, relacionando los resultados obtenidos con los aspectos morfológicos de los compuestos. Finalmente, en el apartado 5.4 se analiza el comportamiento de los films de compuestos durante y después de una simulación del proceso de termoconformado

## 5.1 Caracterización estructural, morfológica y térmica de los films de PLA/o-MMT

### 5.1.1 Caracterización estructural

Como se ha visto en capítulos previos, el proceso de mezclado de la o-MMT con el PLA y, posteriormente, la obtención de los films implica varias etapas durante el procesado. Durante estas etapas, fenómenos de degradación pueden afectar significativamente a las propiedades finales de los compuestos. Es bien conocido que, durante el procesado, los esfuerzos termomecánicos y las reacciones de hidrólisis pueden inducir la degradación del PLA [1, 2], lo que provocaría cambios en la estructura molecular y en el peso molecular promedio. La tabla 5.1 muestra un resumen de los diferentes parámetros que caracterizan las distribuciones de masas moleculares determinadas mediante cromatografía de permeabilidad en gel (GPC).

**Tabla 5.1.** Parámetros moleculares determinados mediante GPC y resultados de las determinaciones del contenido de MMT y MFI.

Materiales	GPC				MMT (% en peso)	MFI (g/10 min.)
	$\bar{M}_n$ (kg/mol)	$\bar{M}_w$ (kg/mol)	$\bar{M}_z$ (kg/mol)	PDI		
PLA96V	76.8*	216.5*	408.4*	2.82*	0	7.0±0.04
PLA98V	-	-	-	-	0	7.4±0.1
PLA96-C0.5	89.6	165.4	269.3	1.84	0.37±0.03	9.9±0.1
PLA96-C2.5	73.3	133.8	225.4	1.82	1.70±0.04	14.1±0.5
PLA96-B0.5	93.1	173.2	283.7	1.86	0	9.0±0.4
PLA96-B2.5	85.1	156.7	263.9	1.84	0	10.9±0.4
<i>an</i> -PLA98-C0.5	-	-	-	-	0.31±0.01	11.0±0.3
<i>an</i> -PLA98-C2.5	-	-	-	-	1.72±0.05	15.5±0.6
<i>an</i> -PLA98-B0.5	-	-	-	-	0	10.8±0.3
<i>an</i> -PLA98-B2.5	-	-	-	-	0	11.7±0.4

\*Valores tomados de la referencia [47]

Como se puede deducir de los datos presentados en la tabla 5.1, el procesado ocasionó una disminución significativa del peso molecular de los films del PLA96, tanto de los compuestos como de los blancos, en comparación con la granza virgen (PLA96V). Así mismo, se encontró que los compuestos presentaron menores valores de masa molecular promedio que sus respectivos blancos. Esta reducción del tamaño molecular fue más acusada con el incremento de la fracción de o-MMT. Esta pérdida adicional de peso molecular conforme aumenta el contenido de la arcilla podría deberse a reacciones de hidrólisis provocadas por: la presencia agua asociada y grupos hidroxilo situados en la



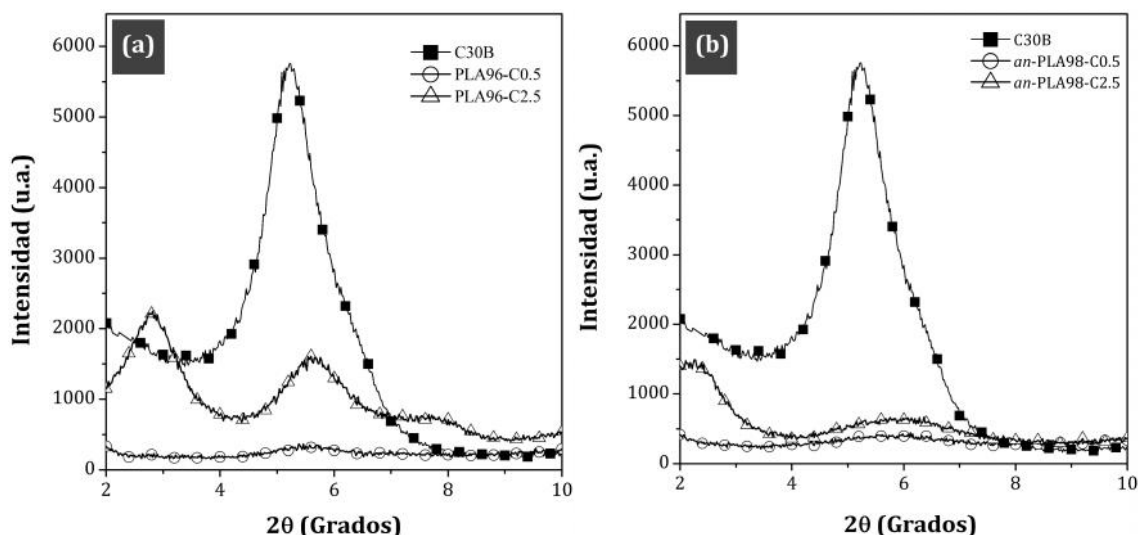
superficie de la láminas de los silicatos, reacciones de aminólisis entre las cadenas de PLA y el modificador orgánico o por reacciones de escisión de cadena y de transesterificación provocadas por la combinación de elevada temperatura y esfuerzos de cizalla [4, 5].

Esta misma tendencia se observó para los valores de masa molecular más elevada,  $\bar{M}_z$  y es consistente con trabajos previos realizados por nuestro grupo [1, 3]. Estos datos, además, muestran un gran paralelismo con los valores de índice de fluidez (MFI), también incluídos en la Tabla 5.1. Los valores de MFI muestran un incremento de la fluidez con la disminución del peso molecular al comparar los blancos con respecto a la grana virgen. En el caso de los compuestos con o-MMT, el incremento de los valores de MFI puede estar indicando, además de la degradación constatada por GPC para el PLA96, un posible efecto plastificante por parte del modificador orgánico de la arcilla.

Respecto a los compuestos del *an*-PLA98, se encontró que los valores de MFI son más elevados que sus respectivas composiciones similares realizadas con PLA96, además de mostrar entre ellos menores variaciones de los valores de MFI entre los blancos y los compuestos que en el PLA96. Estos hechos pueden explicarse por la fracción del agente nucleante, cuya elevada fluidez puede estar enmascarando el efecto de la degradación y de la presencia de la arcilla.

### 5.1.2 Caracterización morfológica

La morfología se estudió mediante difracción de rayos X a grandes ángulos (WAXS). La Figura 5.1 muestra los espectros de difracción WAXS correspondientes a los compuestos de la matriz de PLA96 y de *an*-PLA98. Con fines comparativos, además se incluyó el difractograma de la Cloisite 30B (C30B). Asimismo, en la Tabla 5.2 se presenta la posición de los picos de difracción ( $2\theta$ ) y su correspondiente distancia interlaminar, calculada mediante la ley de Bragg (ec. 3.3) [51].



**Figura 5.1.** Difractogramas WAXS correspondientes a los compuestos de las matrices de PLA96 (a) y *an*-PLA98 (b). Adicionalmente, en cada caso se ha incluido el difractograma de la Cloisite 30B.

**Tabla 5.2.** Valores  $2\theta$  de los picos de difracción, plano basal y distancia interlamilar de los compuestos del PLA96, PLA98 y de la Cloisite 30B.

Muestra	$2$ ( $^{\circ}$ )	$d$ (nm)
Cloisite 30B	5.0	1.76
PLA96-C0.5	2.8	3.15
	5.5	1.58
PLA96-C2.5	2.8	3.15
	5.7	1.60
<i>an</i> -PLA98-C0.5	2.9	3.04
	6.0	1.47
<i>an</i> -PLA98-C2.5	2.4	3.68
	6.1	1.45

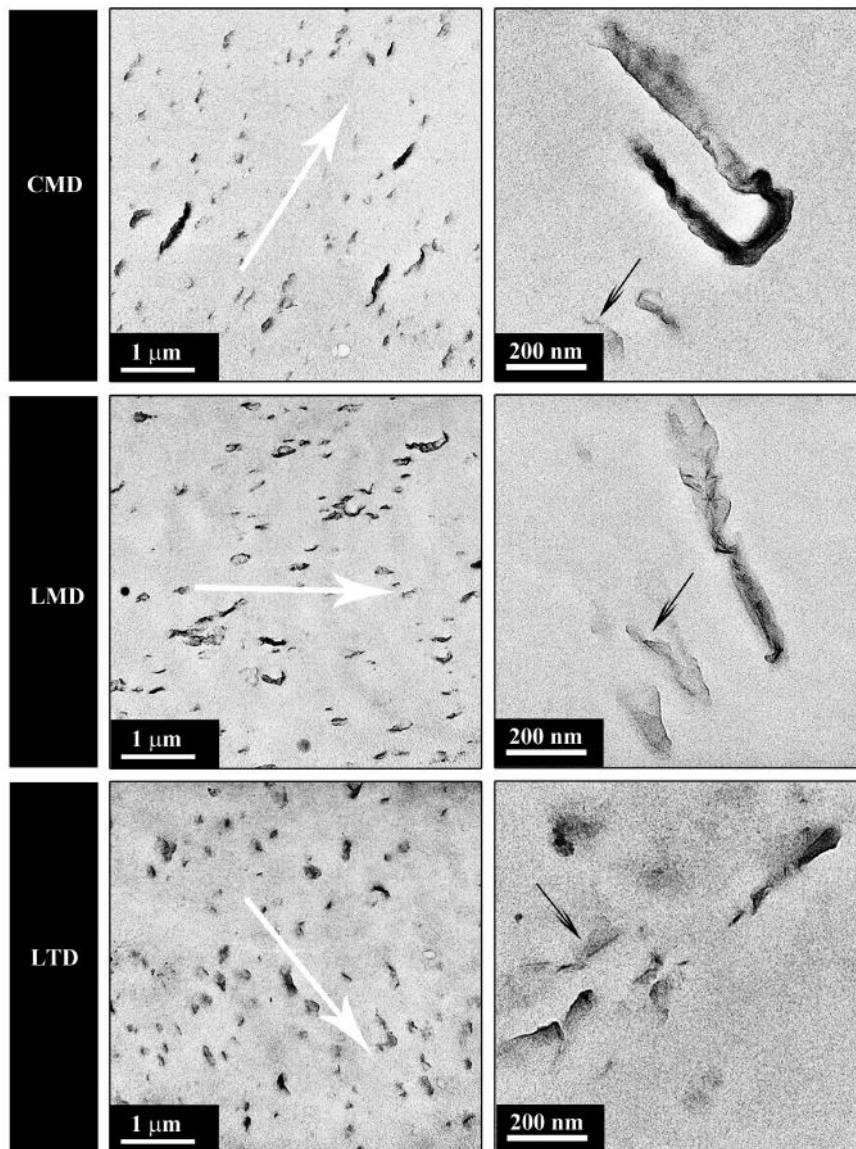
La arcilla C30B muestra un pico basal a  $2\theta \sim 5.0^{\circ}$ , lo que representa una distancia interlamilar de aproximadamente 1.76 nm, que concuerda con la hoja técnica del fabricante [140]. Por su parte, los compuestos presentaron señales distintas. En el caso del compuesto PLA96-C0.5 no se aprecia claramente el pico basal, lo cual representaría (teóricamente) el desarrollo de estructuras exfoliadas [145]. No obstante, la presencia de una señal en  $2\theta \sim 5.5^{\circ}$  estaría indicando la presencia de partículas aglomeradas.

Para el compuesto PLA96-C2.5 se observa un desdoblamiento del pico basal en dos picos a  $2\theta = 2.8^{\circ}$  y  $5.7^{\circ}$  típico en compuestos que contienen partículas intercaladas y aglomeradas. 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  $2\theta \sim 5.7^\circ$  ( $d = 1.60$  nm), 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.

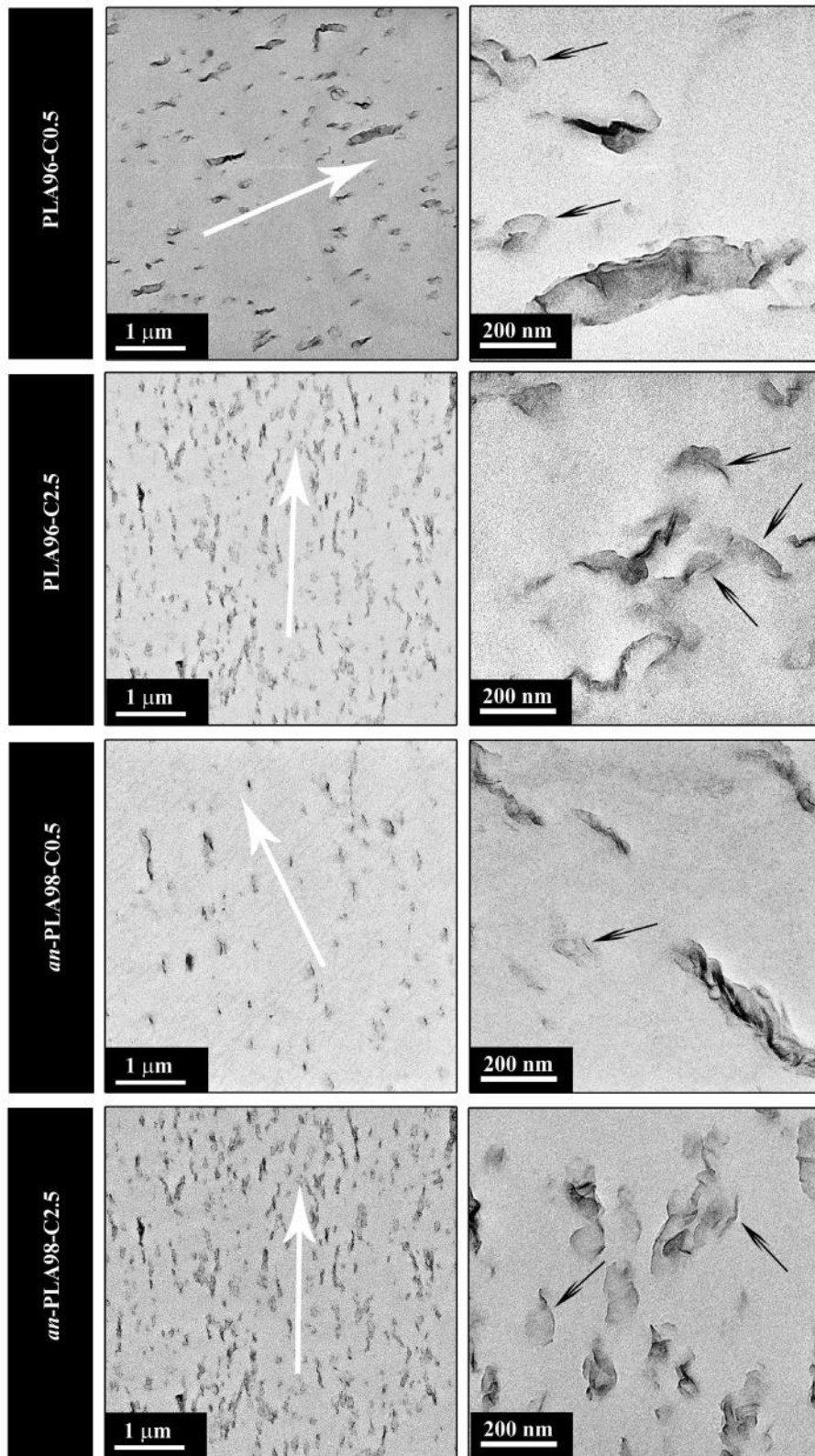
Al comparar los dos compuestos del PLA96, se puede apreciar que el aumento del contenido de arcilla hasta un 2.5 % en masa no parece afectar a la distancia interlaminar [9, 10]. Al analizar los compuestos del *an*-PLA98, se encontró un comportamiento similar al mostrado por los compuestos del PLA96. Sin embargo, en los compuestos del *an*-PLA98 se observó un ensanchamiento y una pérdida de intensidad de las reflexiones basales, lo que estaría indicando una estructura intercalada y desordenada [20]. De ese modo, a pesar de que la extrusión doble husillo pueda parecer la vía más adecuada para la preparación de nanocompuestos a escala industrial, en algunos casos puede presentar el inconveniente de no alcanzar un grado de exfoliación completo. Esto se puede deber a la combinación de varios factores que conduzcan a un nivel de cizalla adecuado, como son la viscosidad del fundido durante el procesado, la temperatura, la configuración de los husillos, etc. [47].

Además de la caracterización mediante WAXS, se realizó la observación de la estructura de los compuestos mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía FIB-SEM. Las figuras 5.2 y 5.3 muestran imágenes obtenidas por TEM para los compuestos estudiados.



**Figura 5.2.** Micrograffías TEM de muestras cortadas de la zona central (CMD) y lateral (LMD y LTD) de los films del PLA96-C0.5. La flecha de color blanco indica la orientación de las láminas de arcilla, mientras que las flechas de color negro indican las laminillas completamente exfoliadas.

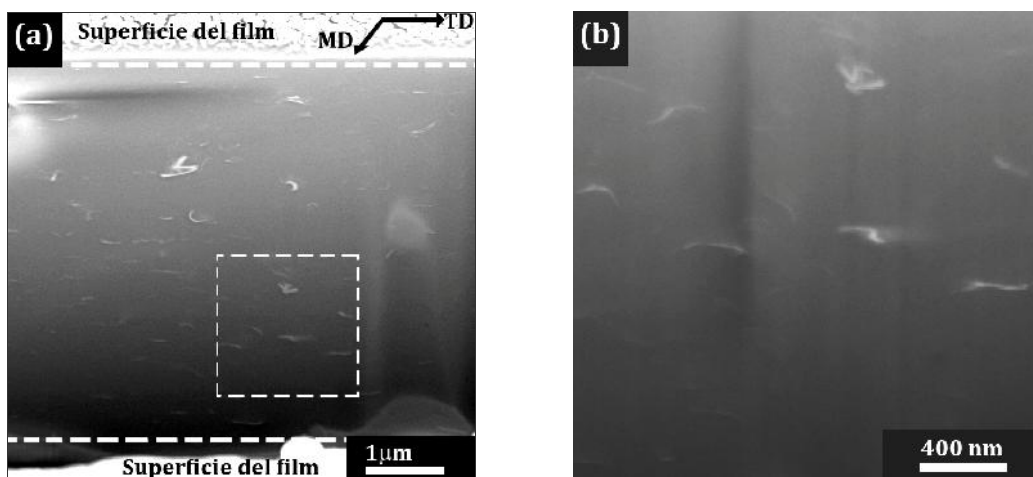
Las microfotografías que aparecen en la figura 5.2 corresponden a las distintas zonas de observación estudiadas, en este caso para el film de PLA96-C0.5. La morfología del film de PLA96-C0.5, independientemente de la zona o de la dirección de observación, estuvo caracterizada por una distribución homogénea de las partículas, con presencia de láminas exfoliadas y un cierto grado de intercalación y aglomeración. También se observó que las partículas presentaban una elevada orientación y que algunas laminillas estaban superpuestas y otras torcidas (Figuras 5.2 y 5.3). En el resto de los compuestos (Figura 5.3), se observó una tendencia similar a la mostrada por el PLA96-C0.5. Estas observaciones confirman los resultados previos obtenidos en WAXS.



**Figura 5.3.** Micrografías TEM de muestras cortadas de la zona lateral (LMD) de los films del PLA96-C0.5, PLA96-C2.5, *an*-PLA98-C0.5 y *an*-PLA98-C2.5. La flecha de color blanco indica la orientación de las láminas de arcilla, mientras que las flechas de color negro indican las laminillas completamente exfoliadas.

Es bien sabido que la orientación de las partículas puede afectar al comportamiento mecánico y a fractura de un material compuesto reforzado con arcilla. Así mismo, la técnica FIB-SEM ha demostrado ser de gran utilidad en el revelado de la sub-estructura interna de materiales compuestos de matriz polimérica [148, 172]. Por tanto, se realizó una observación mediante la técnica de FIB-SEM para establecer la dirección preferencial que adoptaron las partículas de arcilla en los films de los compuestos.

En la figura 5.4 (a) se muestra una micrografía SEM de la microsección horadada sobre la superficie del film del PLA96-2.5, en la que puede apreciar claramente la disposición de las partículas de arcilla. El corte se realizó sobre el eje transversal del film, es decir paralelo a la dirección TD.



**Figura 5.4.** (a) Micrografía SEM que muestra el corte FIB hecho sobre el eje transversal del film de PLA96-C2.5. (b) Micrografía SEM a altos aumentos tomada en la zona marcada por un rectángulo en (a).

Como puede apreciarse en la figura 5.4 (a), las laminillas de arcilla están paralelamente dispuestas entre ellas en un arreglo tipo nemático, con el espesor de partícula paralelo al plano de la superficie observada. Una observación más detallada a altos aumentos (Figura 5.4 (b)), reveló que la longitud efectiva de las partículas se encuentra por debajo de  $1 \mu\text{m}$ . De ese modo, debido a que el tamaño promedio de las partículas es de aproximadamente  $7\sim 9 \mu\text{m}$  ([140]), se concluye que las partículas de o-MMT durante el procesado se acomodan en el film con su eje más largo paralelo al eje longitudinal del film en MD. Esta orientación y

ordenamiento de las partículas de arcilla es el resultado de la fuerza de cizalla inducidas durante el procesado [173, 174].

En un intento de relacionar las propiedades mecánicas con los aspectos morfológicos de los compuestos, se llevó a cabo un análisis de imagen, cuyos resultados estadísticos se muestran en la Tabla 5.3. Donde se indica la zona analizada (ver Figura 3.10); el número de partículas ( $N$ ), la longitud de partícula ( $\ell_p$ ), la relación entre la longitud de partículas en la dirección TD y MD ( $\ell_{pTD}/\ell_{pMD}$ ), el número de laminillas ( $n$ ), la distancia del vecino más próximo ( $DV$ ), el espesor de partícula ( $t_{particle}$ ) y la esbeltez ( $\ell_p/t_p$ ).

**Tabla 5.3.** Resultados estadísticos obtenidos en el análisis de imagen de los compuestos del PLA96 y PLA98.

Material	Zona analizada	$N$	$\ell_p$ (nm)	$(\ell_{pTD}/\ell_{pMD})$	$n$	$DV$ (nm)	$t_{particle}$ (nm)	Esbeltez ( $\ell_p/t_p$ )
PLA96-C0.5	CMD	142	110.7	---	3.8	300.5	7.5	14.8
	LMD	214	140.4	0.62	3.6	235.6	7.0	20.0
	LTD	188	87.8		4.6	145.5	9.4	9.3
PLA96-C2.5	CMD	681	124.0	---	4.3	120.3	8.0	15.5
	LMD	756	81.9	0.99	3.6	91.6	6.0	13.9
	LTD	468	81.5		3.5	101.0	5.9	13.9
<i>an</i> -PLA98-C0.5	CMD	154	62.7	---	4.6	161.9	5.5	11.4
	LMD	278	107.9	0.64	3.1	158.3	3.5	19.7
	LTD	189	68.9		4.3	190.5	4.9	22.0
<i>an</i> -PLA98-C2.5	CMD	409	89.3	---	3.4	153.9	7.7	11.6
	LMD	583	124.3	0.83	3.1	147.7	6.8	14.1
	LTD	401	103.2		3.8	175.8	9.0	11.4

Se puede comprobar que el número de partículas ( $N$ ) aumentó al incrementar el contenido de arcilla. Sin embargo, al pasar del PLA96-C0.5 al PLA96-C2.5 el porcentaje de incremento del contenido de arcilla aumentó más que los correspondientes  $N$ , es decir el número de partículas analizadas. Así, respecto del PLA96-C0.5, en el compuesto PLA96-C2.5 el incremento del contenido de arcilla fue de 4.6 veces (Tabla 5.1), mientras que el número promedio de partículas analizadas sólo se incrementó 3.5 veces (tabla 5.3). Esta diferencia puede atribuirse a que con el aumento del contenido de arcilla se incrementa la tendencia a formar aglomerados, conduciendo a un número de partículas menor de lo teóricamente posible. En el compuesto *an*-PLA98-C2.5, la desviación entre estas

dos relaciones fue aún mayor que en el PLA96-C0.5. El incremento del contenido de arcilla fue de 5.5 veces por tan sólo 2.24 veces el número promedio de partículas analizadas ( $N$ ).

No obstante, es importante aclarar que para realizar el análisis de imagen se requiere de micrografías TEM con un elevado contraste que permita la completa separación de las partículas del fondo. En las micrografías con bajo contraste, como las obtenidas en esta investigación (figura 5.3), algunos píxeles pueden quedar difuminados. Como resultado, las partículas más finas y pequeñas no son tomadas en cuenta, conduciendo a una subestimación del número total de partículas.

Para todos los compuestos, la cantidad de partículas analizadas en la dirección MD resultó ser mayor en la zona lateral que en la zona central. Esto se podría atribuir al perfil del flujo a la salida del cabezal de extrusión durante la obtención de los films, de tipo sinusoidal, lo que promovió que en las zonas laterales se acumulara una mayor cantidad de partículas.

Sin embargo, en la dirección TD no se mantuvo esta tendencia, observándose que en algunos casos los valores de  $N$  fueron ligeramente superiores en la zona central que en la zona lateral. Estas variaciones pueden deberse al proceso de tratamiento de imágenes, tal y como se explicó en el párrafo anterior. Por ello, se están llevando a cabo un mayor número de observaciones para corroborar estos resultados.

A pesar de estas dificultades, que por lo general no son posibles de evitar, el análisis de imagen llega a ser bastante fiable en morfologías laminares. En el caso de morfologías aglomeradas o con laminillas torcidas y superpuestas, se recomienda que el análisis se tome básicamente como una tendencia general que permita complementar el estudio morfológico de los compuestos [175, 176].

Para intentar cuantificar el grado de aglomeración, es preciso analizar y contabilizar las laminillas utilizando micrografías TEM a altos aumentos. A partir de estas micrografías, se calculó el promedio de laminillas por partícula, que



resultó estar comprendido entre 3.1 y 4.6 laminillas apiladas (Tabla 5.3). A partir de éste conteo se consideró  $n \sim 3.8$  como valor promedio para las estimaciones teóricas que se verán más adelante.

Por otra parte, es necesario señalar que los cortes ultramicrotómicos hechos en la sección longitudinal (zonas central y lateral en la Figura 3.10), permiten calcular la longitud de las partículas en la dirección MD ( $\ell_{pMD\text{-Central}}$  y  $\ell_{pMD\text{-Lateral}}$  respectivamente); mientras que los cortes hechos en la sección transversal (Figura 3.10), representan el ancho de las partículas en la zona lateral de las láminas de compuestos ( $\ell_{pTD}$ ). Al relacionar  $\ell_{pTD}$  con  $\ell_{pMD\text{-Lateral}}$ , se obtuvieron valores muy bajos (desde 0.6 hasta 1.5) con respecto a otros trabajos con similares materiales[59]. Esto indica que no se ha producido el deslizamiento de las laminillas durante la extrusión doble husillo. La causa más probable puede ser un bajo grado de cizalla durante la extrusión, ocasionado por el aumento de la fluidez del PLA, resultante de la combinación de la reducción del tamaño molecular y del efecto plastificante de la arcilla [177].

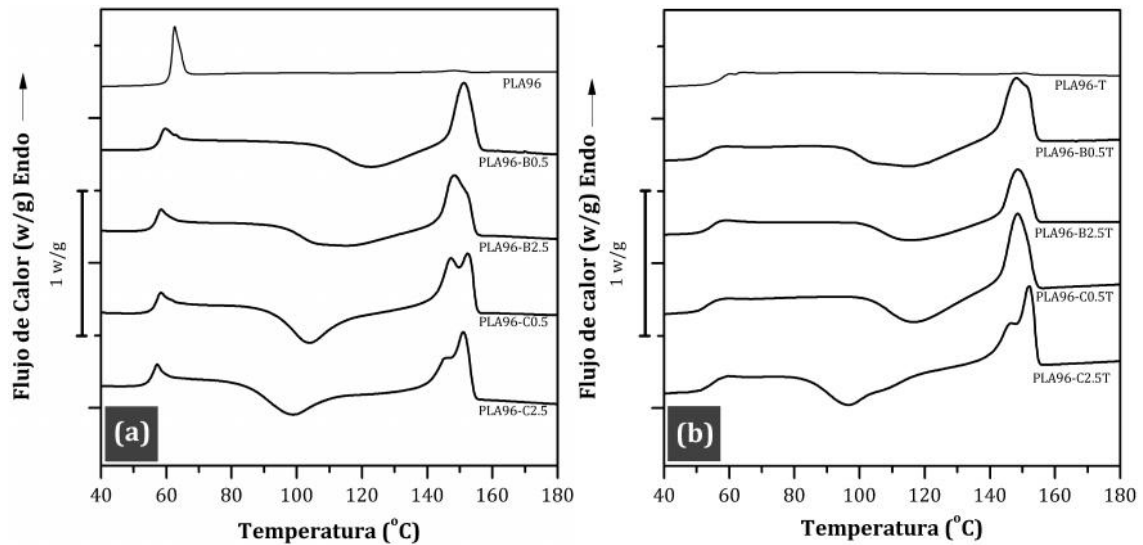
En los compuestos de matriz polimérica, no sólo es importante el grado de exfoliación y la orientación de las partículas, sino también el nivel de dispersión de la fase reforzante [33]. Por ello, se midió la distancia que existe entre una partícula y otra más cercana (distancia del vecino más próximo,  $DV$ ). En ambos compuestos, como era de esperar, la  $DV$  disminuyó al aumentar el contenido de carga y resultó ser menor en la zona lateral que en el centro para la dirección MD. De forma general, se puede decir que en todos los compuestos se consiguió un nivel de dispersión de partículas aceptable y homogéneo.

### 5.1.3 Caracterización térmica

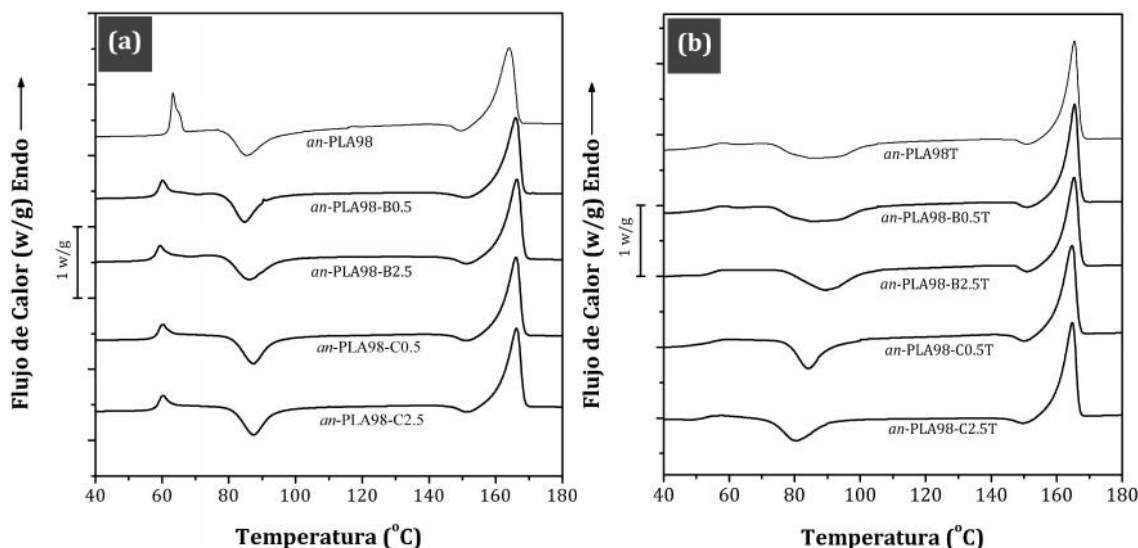
En las Figuras 5.5 y 5.6 se muestran los termogramas correspondientes al primer calentamiento para los films de compuestos y sus respectivos blancos empleando como matrices el PLA96 y *an*-PLA98, respectivamente. Estos termogramas se obtuvieron a partir de filmes con y sin tratamiento térmico de rejuvenecimiento.

En todos los casos, las muestras sin tratamiento térmico de rejuvenecimiento mostraron un pico endotérmico durante el calentamiento al superar la  $T_g$ . Esta señal corresponde con un fenómeno de relajación entálpica, indicativo de que han experimentado envejecimiento físico. No obstante, la intensidad de la señal de la relajación entálpica para los films de la matriz de PLA96 (Figura 5.5) y *an*-PLA98 (Figura 5.6) presentó una menor intensidad en comparación con el PLA96 y PLA98 (obtenidos mediante extrusión monohusillo) respectivamente.

Los films rejuvenecidos, en cambio, no presentaron este pico (Figura 5.5 (b) y 5.6(b)), indicando que el tratamiento de rejuvenecimiento también es efectivo para los materiales compuestos.



**Figura 5.5** Termogramas correspondientes al primer calentamiento de los blancos y compuestos del PLA96 envejecidos (a) y rejuvenecidos (b). Además, se han incluido los termogramas del PLA96 y PLA96T, obtenidos por extrusión monohusillo.



**Figura 5.6** Termogramas correspondientes al primer calentamiento de los blancos y compuestos del *an*-PLA98 envejecidos (a) y rejuvenecidos (b). Además, se han incluido los termogramas del *an*-PLA98 y *an*-PLA98T, obtenidos por extrusión monohusillo.

El valor de esta entalpía de relajación ( $\Delta H_{rel}$ ) se incluye en las Tablas 5.4 y 5.5, que resumen los parámetros obtenidos a partir de los termogramas. Al comparar los valores de  $\Delta H_{rel}$  con los reportados en la tabla 4.1, se puede apreciar claramente que éstos son inferiores en el caso de los compuestos, debido a que  $\Delta H_{rel}$  se incrementa logarítmicamente con el tiempo de envejecimiento [73, 76]. Esta diferencia nos indica que en el momento del ensayo los films obtenidos mediante extrusión doble husillo se encontraban en un estado menos envejecido que los films obtenidos por extrusión monohusillo.

**Tabla 5.4.** Propiedades térmicas de los blancos y compuestos del PLA96 envejecidos y rejuvenecidos

<b>Materiales</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b><math>T_{cc}</math> (°C)</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_{rel}</math> (J/g)</b>	<b><math>\Delta H_{cc}</math> (J/g)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J/g)</b>	<b><math>X_c</math> (%)</b>
<i>Envejecidos</i>							
PLA96-B0.5	58	122	151	1.4	17.3	18.4	1.2
PLA96-B2.5	57	111	148	1.3	17.9	21.1	3.5
PLA96-C0.5	57	104	152	1.4	24.4	25.8	1.5
PLA96-C2.5	56	98	151	1.5	23.0	25.8	3.1
<i>Rejuvenecidos</i>							
PLA96-B0.5T	53	117	148	-	24.1	24.3	0.3
PLA96-B2.5T	55	118	149	-	16.5	17.1	0.6
PLA96-C0.5T	52	117	153	-	23.2	23.7	0.5
PLA96-C2.5T	55	97	152	-	26.1	30.1	4.4

**Tabla 5.5.** Propiedades térmicas de los blancos y compuestos del *an*-PLA98 envejecidos y rejuvenecidos

<b>Materiales</b>	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_{rel}$ (J/g)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
<i>Envejecidos</i>							
<i>an</i> -PLA98-B0.5	58	85	166	2.0	21.0	32.4	12.2
<i>an</i> -PLA98-B2.5	57	86	166	2.5	23.3	33.4	10.9
<i>an</i> -PLA98-C0.5	58	87	166	1.8	21.8	32.0	11.2
<i>an</i> -PLA98-C2.5	59	86	166	2.5	21.6	32.0	11.4
<i>Rejuvenecidos</i>							
<i>an</i> -PLA98-B0.5T	54	86	165	-	28.7	36.4	8.3
<i>an</i> -PLA98-B2.5T	55	90	165	-	27.8	35.4	8.2
<i>an</i> -PLA98-C0.5T	54	84	165	-	25.6	36.1	11.3
<i>an</i> -PLA98-C2.5T	54	80	165	-	27.7	36.8	10.0

Para la matriz de PLA96, los films obtenidos mediante extrusión doble husillo experimentaron el fenómeno de cristalización en frío (Figura 5.5 (a)) que no estuvo presente en el film monohusillo. Aunque hay trabajos que mencionan que la arcilla actúa como agente nucleante del PLA [102, 103], al comparar los picos de cristalización en frío de los blancos con los compuestos, este efecto nucleante no es apreciable.

Cómo se ha visto, el mayor número de etapas de procesado provocó una reducción del peso molecular. La degradación produce cadenas de menor tamaño que tienen mayor movilidad y provocan una disminución de la  $T_g$ . Los valores determinados de  $T_g$ , menores en el PLA procesado en la extrusora de doble husillo (Tabla 5.4) que en la extrusora monohusillo (Tabla 4.1), brindan soporte a esta hipótesis. Al producirse una mayor degradación de la matriz, los segmentos más cortos de cadenas pueden incorporarse al registro cristalino con mayor facilidad, lo que explicaría la aparición del pico de cristalización en frío y la poca variación en la cristalinidad de los compuestos con respecto a sus blancos.

De forma similar a como ocurrió en el film monohusillo, en los compuestos y blancos la endoterma correspondiente a la fusión de los cristales de PLA apareció en el intervalo de temperaturas situado entre 140 y 160 °C. Sin embargo, éstos no presentaron igual forma e intensidad de la señal de fusión. En los blancos, la señal de fusión muestra dos poblaciones cristalinas, con la aparición de un hombro

situado al lado de mayor temperatura. Con la adición de la arcilla, éste hombro se transforma en un segundo pico, cuya altura se incrementa al aumentar el contenido de arcilla, al tiempo que disminuye la altura del pico situado a menor temperatura.

La aparición del pico de fusión a mayor temperatura estaría indicando la formación de una población cristalina de mayor regularidad. Es bien conocido que cadenas más cortas pueden formar lamelas más regulares (i. e. mayor espesor lamelar) [178]. De ese modo, las variaciones observadas en la forma del pico de fusión se pueden correlacionar con los resultados de masas moleculares obtenidos por GPC.

Así, la mayor parte de la población cristalina del material de menor tamaño molecular (correspondiente al PLA96-C2.5) fundió a mayor temperatura mientras que para el material de mayor tamaño molecular (correspondiente al PLA96-B0.5) lo hizo a menor temperatura. Así mismo, la entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) (Tabla 5.4) fue mayor en los films procesados en la extrusora doble husillo respecto del film monohusillo (Tabla 4.1). Esta diferencia se explica al comprobar que los primeros experimentaron cristalización en frío durante el calentamiento.

Por su parte, la adición de la arcilla provocó una disminución de la temperatura de cristalización en frío ( $T_{cc}$ ). Así mismo, la disminución de la  $T_{cc}$  fue mayor para el compuesto con mayor contenido de Cloisite 30B. Para la matriz de *an*-PLA98, en cambio, no se apreciaron diferencias significativas en el comportamiento térmico de los films independientemente del contenido de material reprocesado o del contenido de arcilla (Figura 5.6). Esto se debe a que tanto el proceso de cristalización en frío como la fusión están dominados por el agente nucleante. Por esa razón, los efectos producidos por el procesado y por la presencia de la arcilla quedan enmascarados.

Finalmente, el grado de cristalinidad ( $X_c$ ) se determinó según la ecuación 3.6, a partir de los termogramas correspondientes al primer calentamiento de cada muestra (ver Tablas 5.4 y 5.5). Es necesario aclarar que en el caso de los

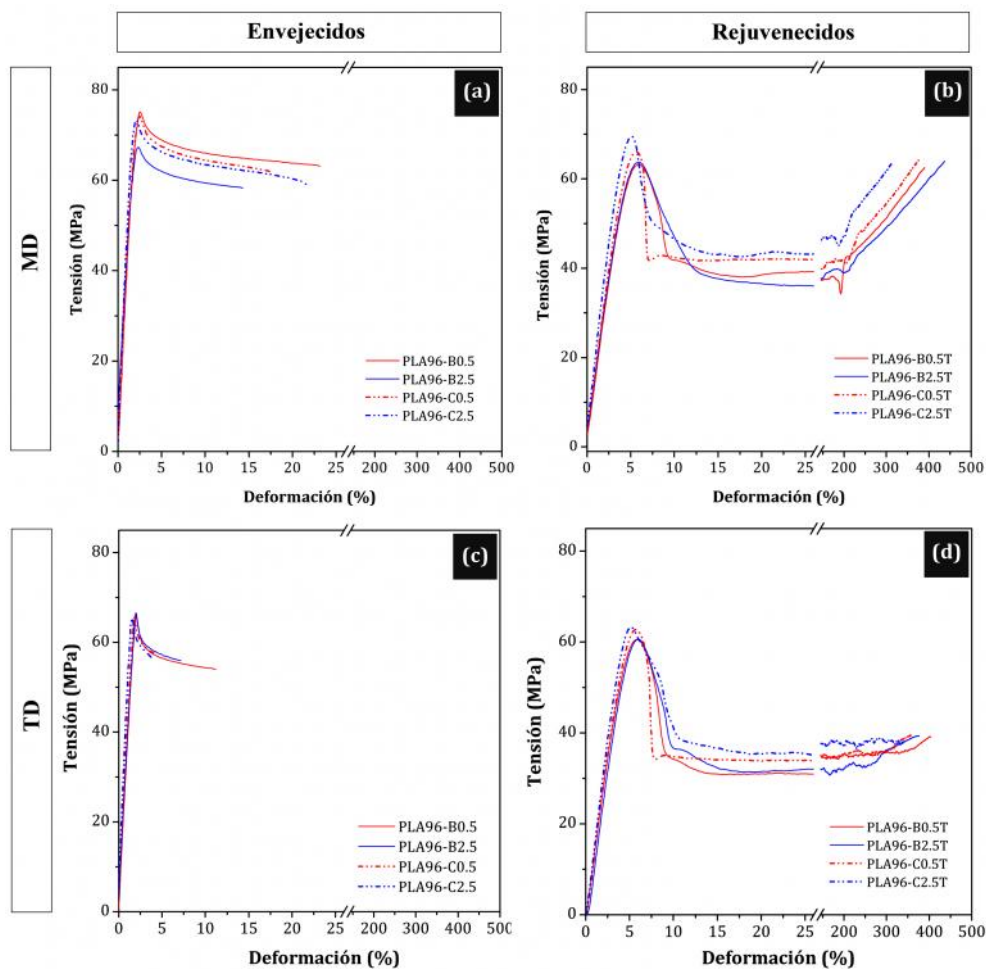
compuestos, debido a la presencia de la fracción de arcilla, los valores de  $X_c$  tuvieron que ser corregidos. Para realizar la corrección del valor de  $X_c$  de los compuestos se empleó la siguiente expresión:

$$X_{c\text{-corregido}} = \frac{X_c}{100 - w_{MMT}} \times 100 \quad (5.1).$$

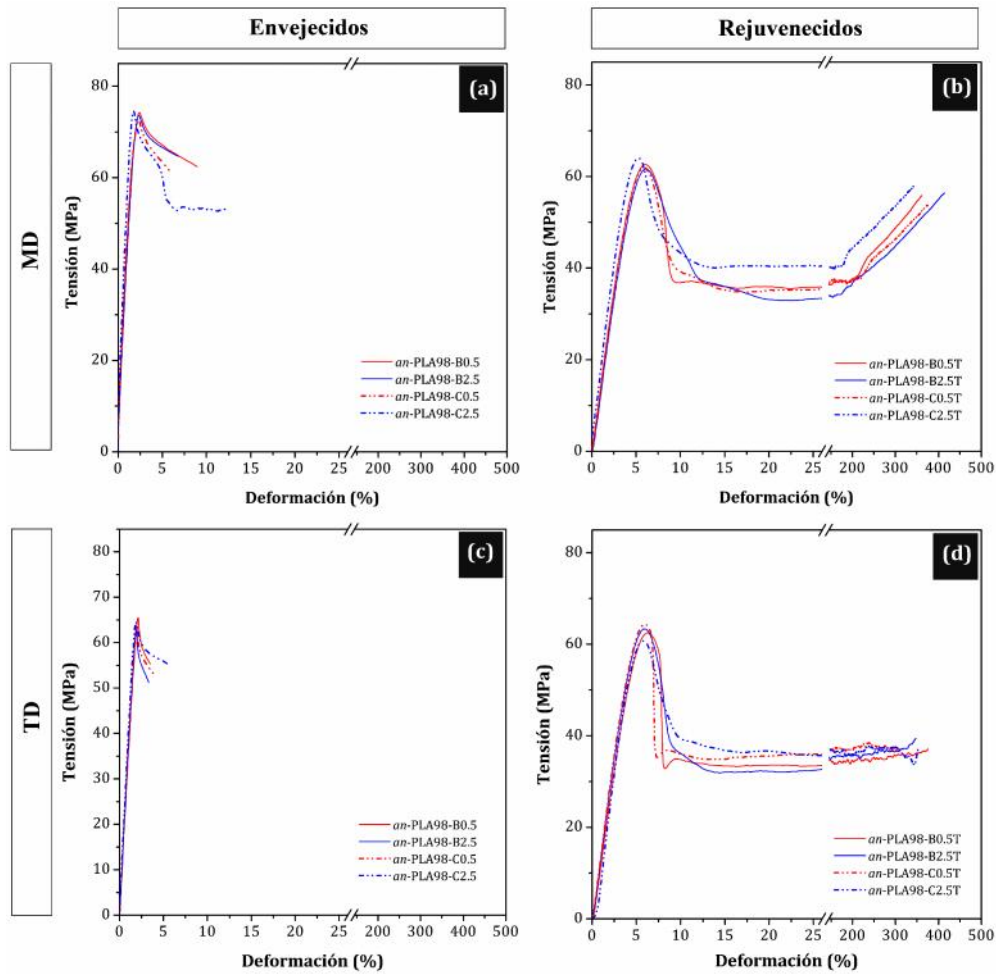
De forma general, y como puede apreciarse en los datos mostrados en las tablas 5.4 y 5.5, los bajos porcentajes de cristalinidad determinados indican que los films se encuentran en un estado esencialmente amorfo. No obstante, como era de esperar, los films de los compuestos y blancos de la matriz de *an*-PLA98 presentaron mayor cristalinidad que los de la matriz del PLA96.

## 5.2 Caracterización mecánica

A partir de los ensayos de tracción uniaxial, realizados en las dos direcciones principales (MD y TD) sobre muestras envejecidas y rejuvenecidas, se obtuvieron las curvas tensión-deformación ( - ) para todas los materiales estudiados. En las figuras 5.7 y 5.8 se pueden apreciar las curvas - obtenidas para los compuestos del PLA96, del *an*-PLA98 y para sus correspondientes blancos. Así mismo, en la Tablas 5.6 y 5.7 se presentan los valores encontrados del módulo elástico ( $E$ ), los parámetros de cedencia (tensión ( $\sigma_y$ ) y deformación ( $\epsilon_y$ )), y la deformación a rotura ( $\epsilon_b$ ), determinados a partir de las citadas curvas - .



**Figura 5.7.** Curvas tensión-deformación obtenidas para los compuestos de la matriz de PLA96 y sus respectivos blancos, con y sin tratamiento de rejuvenecimiento, ensayados en las dos direcciones principales (MD y TD).



**Figura 5.8.** Curvas tensión-deformación obtenidas para los compuestos de la matriz de an-PLA98 y sus respectivos blancos, con y sin tratamiento de rejuvenecimiento, ensayados en las dos direcciones principales (MD y TD)

Los materiales envejecidos presentaron valores de  $\sigma_y$  y  $\varepsilon_b$  mayores cuando fueron ensayados en dirección MD que en dirección TD, lo cual puede estar relacionado con una orientación inducida por el procesado [179]. Después de aplicar el tratamiento térmico de rejuvenecimiento, las diferencias en propiedades mecánicas en MD y TD desaparecieron casi completamente, lo que corrobora la presencia de un cierto grado de orientación de la fase amorfa (Tablas 5.6 y 5.7).

Además, para todos los materiales se encontró que  $E$  y  $\sigma_y$  disminuyeron con el tratamiento de rejuvenecimiento. No obstante, la reducción del módulo fue menor en los compuestos que en los blancos. Además, esta reducción de  $E$  fue menos acusada con el incremento del contenido de arcilla. Por su parte  $\varepsilon_y$  y, sobre todo,  $\varepsilon_b$  se incrementaron significativamente con el tratamiento de rejuvenecimiento.



**Tabla 5.6.** Propiedades mecánicas de los films de la matriz de PLA96, envejecidos y rejuvenecidos, determinadas a 10 mm/min.

<b>Materiales</b>	<b>Dirección</b>	<b><math>E</math></b> (GPa)	<b><math>\sigma_y</math></b> (MPa)	<b><math>\epsilon_y</math></b> (%)	<b><math>\epsilon_b</math></b> (%)
<i>Envejecidos</i>					
PLA96-B0.5	MD	3.8±0.1	74±1	2.5±0.1	22±3
	TD	3.8±0.1	67±1	2.0±0.1	11±3
PLA96-B2.5	MD	3.7±0.1	68±1	2.4±0.1	15±1
	TD	3.6±0.1	66±1	2.0±0.1	6±1
PLA96-C0.5	MD	3.9±0.1	74±1	2.5±0.1	14±3
	TD	3.9±0.1	66±1	1.8±0.1	3±1
PLA96-C2.5	MD	4.2±0.1	74±1	2.2±0.1	22±1
	TD	4.3±0.1	65±2	1.3±0.1	4±2
<i>Rejuvenecidos</i>					
PLA96-B0.5T	MD	3.4±0.1	65±2	2.7±0.1	385±8
	TD	3.4±0.1	63±2	2.7±0.1	414±19
PLA96-B2.5T	MD	3.4±0.1	65±2	2.8±0.1	411±38
	TD	3.3±0.1	61±2	2.8±0.1	384±10
PLA96-C0.5T	MD	3.6±0.2	65±1	2.7±0.1	386±16
	TD	3.6±0.1	63±1	2.7±0.1	361±10
PLA96-C2.5T	MD	4.0±0.1	68±1	2.4±0.1	308±28
	TD	4.0±0.1	63±1	2.4±0.1	345±56

**Tabla 5.7.** Propiedades mecánicas de los films de la matriz de *an*-PLA98, envejecidos y rejuvenecidos, determinadas a 10 mm/min.

<b>Materiales</b>	<b>Dirección</b>	<b><math>E</math></b> (GPa)	<b><math>\sigma_y</math></b> (MPa)	<b><math>\epsilon_y</math></b> (%)	<b><math>\epsilon_b</math></b> (%)
<i>Envejecidos</i>					
<i>an</i> -PLA98-B0.5	MD	3.8±0.02	74±1	2.4±0.1	9±4
	TD	3.7±0.1	65±1	2.1±0.1	3±0.5
<i>an</i> -PLA98-B2.5	MD	3.8±0.2	71±1	2.4±0.1	7±2
	TD	3.7±0.1	64±2	2.0±0.2	3±0.9
<i>an</i> -PLA98-C0.5	MD	4.1±0.1	72±2	2.4±0.1	6±1
	TD	3.7±0.1	63±0.3	1.9±0.1	3±1
<i>an</i> -PLA98-C2.5	MD	4.4±0.2	74±0.5	2.0±0.1	12±5
	TD	4.3±0.1	64±2	1.8±0.1	7±2
<i>Rejuvenecidos</i>					
<i>an</i> -PLA98-B0.5T	MD	3.1±0.2	62±0.9	3.0±0.1	359±18
	TD	3.3±0.01	64±0.9	2.8±0.1	353±15
<i>an</i> -PLA98-B2.5T	MD	3.2±0.2	61±1	2.9±0.1	425±7
	TD	3.4±0.2	64±0.6	2.8±0.1	398±10
<i>an</i> -PLA98-C0.5T	MD	3.4±0.2	62±1	2.7±0.1	379±20
	TD	3.4±0.1	63±1	2.7±0.1	339±19
<i>an</i> -PLA96-C2.5T	MD	4.1±0.1	64±1	2.4±0.03	346±21
	TD	3.7±0.1	61±1	2.5±0.05	325±29

Estos cambios están relacionados con la eliminación del envejecimiento físico, lo que provoca un cambio del comportamiento mecánico frágil de la matriz de PLA a un comportamiento mucho más dúctil [143].

La influencia del procesado se evaluó a partir de la comparación de los materiales sin arcilla para cada matriz. En términos generales, el módulo elástico y la deformación a cedencia no presentaron variaciones significativas, por lo que el procesado no parece ejercer ninguna influencia sobre estas dos propiedades.

Por lo que respecta a la tensión de cedencia y deformación a rotura, en el caso de la matriz de PLA96, el incremento del contenido de material reprocesado en los films provocó una disminución de la tensión de cedencia y de la deformación a rotura en aproximadamente un 8 % y un 30 % respectivamente. Esta disminución en las propiedades mecánicas puede correlacionarse con la variación del tamaño molecular, siendo esta última mucho mayor para el PLA96-B2.5 que para el PLA96-B0.5, debido a la mayor proporción de material reprocesado presente en el primero.

Para la matriz de *an*-PLA98, a diferencia de los blancos de PLA96, las variaciones en la tensión de cedencia y deformación a rotura con el incremento de la fracción de material reprocesado son casi imperceptibles. Este comportamiento puede deberse a que la presencia del grado diferente de PLA aportado por el agente nucleante estaría enmascarando el efecto producido por la degradación causada por el procesado.

Por su parte, la influencia de la arcilla en las propiedades mecánicas del PLA se estimó a partir de la comparación de cada compuesto con su correspondiente blanco. De acuerdo con los resultados presentados en las Tablas 5.6 y 5.7, la adición de un 0.5 % de la o-MMT no modificó el comportamiento mecánico de los films envejecidos para ninguna de las dos matrices.

Con la adición de un 2.5 % en peso de o-MMT, para la matriz de PLA96, sí se observó un incremento de  $E$  y de  $\sigma_y$  en un 13% y 9 % respectivamente. En el caso

de la matriz de *an*-PLA98, la adición de un 2.5 % en peso de arcilla produjo un incremento de  $E$  similar al encontrado para la matriz de PLA96, pero el incremento de  $\sigma_y$  fue tan sólo un 4%.

Estas variaciones se pueden explicar por un efecto reforzante de la *o*-MMT. El incremento del módulo puede estar relacionado con el incremento de la fracción rígida del compuesto, correspondiente a las laminillas de arcilla. Por otra parte, las laminillas constituyen puntos de anclaje que impiden el deslizamiento de las cadenas, resultando en una  $\sigma_y$  mayor.

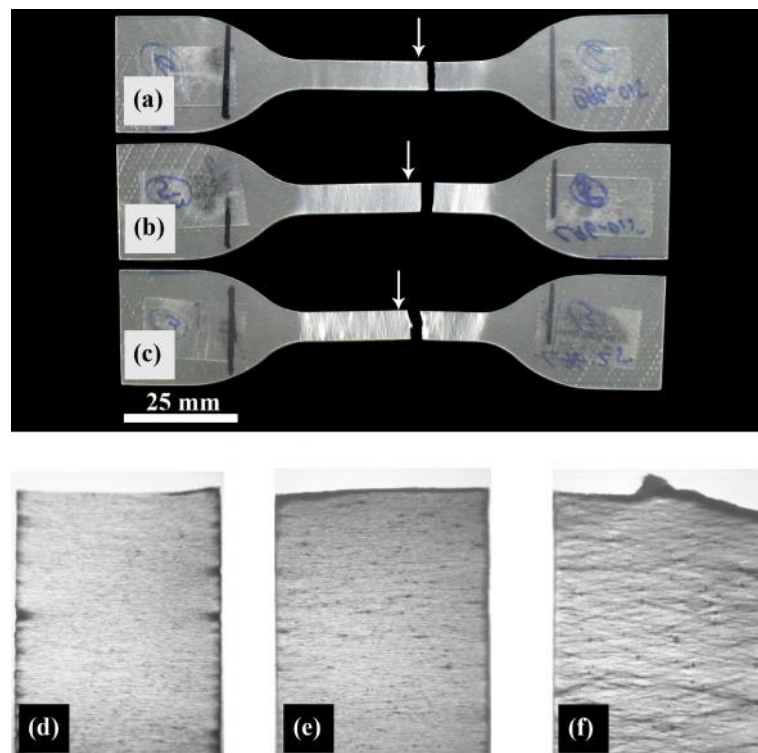
Con respecto a la deformación a rotura,  $\epsilon_b$ , teniendo en cuenta la variabilidad de esta medida, la adición de nanoarcilla no produjo un cambio significativo para ninguna de las dos matrices. De ese modo, se puede concluir que los parámetros mecánicos determinados a tracción no experimentaron unas variaciones notables, viéndose afectados sólo cuando el contenido de arcilla fue de un 2.5 % en peso.

No obstante, la adición de la *o*-MMT cambia drásticamente el comportamiento a deformación del PLA a nivel microscópico. Estos cambios se vieron reflejados tanto en la forma de las curvas tensión-deformación (Figuras 5.7 y 5.8) como en el aspecto de las probetas post-mortem.

En las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  de las muestras envejecidas, una vez sobrepasado el punto de cedencia, la tensión necesaria para propagar la estricción, en adelante tensión de flujo, fue menor en los compuestos que en los blancos. Así mismo, se observó que la tensión de flujo tendió a disminuir a medida que se incrementó el contenido de arcilla.

Sin embargo, después de aplicar el tratamiento de rejuvenecimiento, este comportamiento se invirtió completamente. En las muestras rejuvenecidas, la tensión de flujo fue mayor para los compuestos que para los blancos y, además, aumentó con el incremento de la fracción de arcilla. Estos hechos parecen indicar que el rol desempeñado por la arcilla en los micromecanismos de deformación del PLA varía en función del grado de envejecimiento que éste haya experimentado.

El análisis de las probetas post-mortem arrojó más información acerca del aparente cambio de rol de la o-MMT en los micromecanismos de deformación del PLA. En las figuras 5.9 se muestran probetas post-mortem del PLA96-B0.5, PLA96-C0.5 y PLA96-C2.5 sin tratamiento térmico de rejuvenecimiento. Cabe destacar que el PLA96-B2.5 mostró un comportamiento similar al PLA96-B0.5 y que los compuestos y blancos de la matriz de PLA98V también lo hicieron de forma similar al mostrado por sus homólogos de la matriz de PLA96.



**Figura 5.9.** Probetas de tracción post-mortem del PLA96-B0.5 ((a) y (d)), PLA96-C0.5 ((b) y (e)) y PLA96-C2.5 ((c) y (f)). La flecha de color blanco señala la zona en que se tomaron las fotografías (d), (e) y (f).

Se encontró que la adición de la o-MMT, para los materiales envejecidos (Figura 5.9), provocó la aparición de un emblanquecimiento que no está presente en los films sin arcilla. Por su parte, en los materiales rejuvenecidos (Figura 5.10) la coloración blanca apareció en todos los materiales.

Este comportamiento es frecuente en materiales poliméricos, inicialmente transparentes o translucidos, que una vez se han sometido a un esfuerzo mecánico exhiben un incremento de la opacidad y del brillo óptico, por lo que adquieren una

coloración más blanca. A este fenómeno se le conoce como emblanquecimiento por tensión [180] y se debe, fundamentalmente, a la difracción de la luz visible que puede ser por parte de defectos inducidos por la deformación mecánica, tales como microvacíos y microgrietas [181, 182]. No obstante, el emblanquecimiento por tensión sólo es observable cuando el tamaño de los defectos es del orden de la longitud de onda de la luz visible [183, 184]. Por tanto, el nivel de emblanquecimiento por tensión depende del tamaño y de la densidad de microvacíos.

En los materiales envejecidos se apreció claramente que el micromecanismo de deformación dominante es el *crazing* (Figura 5.9). Es generalmente aceptado que el *crazing* involucra tres etapas [185, 186]: (i) iniciación de las crazes, (ii) estiramiento y (iii) ruptura de las fibrillas y creación de una grieta. A su vez, se asume que la formación de una craze implica la nucleación de microvacíos y el subsiguiente estiramiento plástico localizado del material situado alrededor de dichos vacíos, conduciendo a la formación de una estructura fibrilar (ver figura 2.14) [187, 188]. Una vez creada, la estructura de una craze madura se expande mediante un mecanismo de inestabilidad de menisco, en el cual el polímero que se encuentra en la vecindad de la zona activa es arrastrado hacia las fibrillas [188].

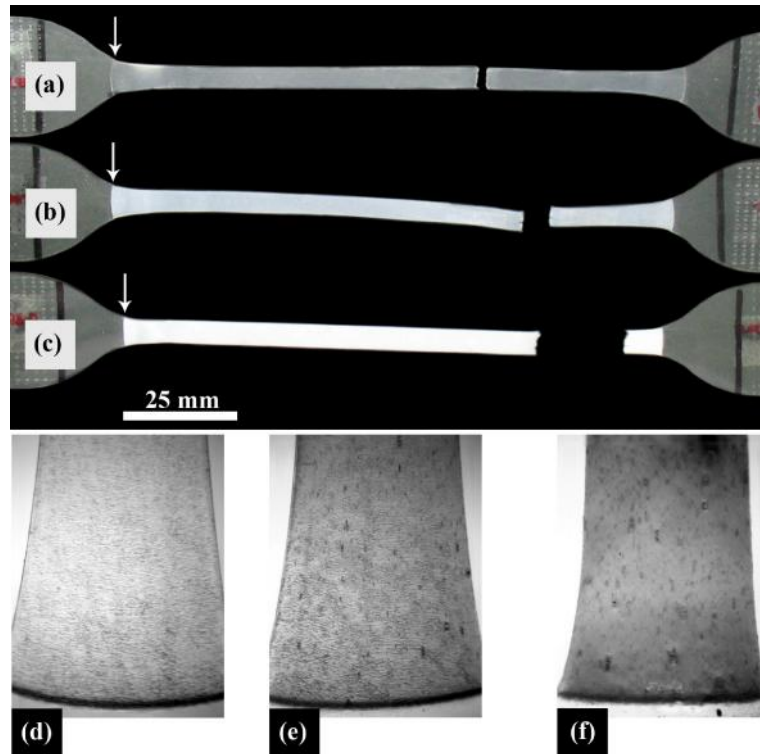
Respecto a la ruptura de las crazes y formación de las grietas, Kramer y Berger [189] observaron que la extensión máxima de una craze en el momento de rotura está relacionado con el peso molecular, producto de la pérdida de enredos moleculares que tiene lugar durante el proceso de crecimiento de la misma. Esto condujo a la conclusión de que las fibrillas no fallan hasta que la craze haya alcanzado un tamaño crítico. Por otra parte, la fracción en volumen de crazes ( $v_c$ ) juega un papel determinante en el control de la propensión de las crazes a experimentar la falla catastrófica. La tensión efectiva ( $\sigma_t$ ) que actúa sobre una fibrilla individual es inversamente proporcional a la fracción en volumen de crazes, y viene dada por la siguiente expresión [190]:

$$\tau_t = \frac{\tau_\infty}{v_c} = \tau_c \tau_\infty \quad (5.2)$$

donde  $\sigma_{\infty}$  es la tensión aplicada y  $\lambda_c$  corresponde a la relación de extensión de la craze. De ese modo, un incremento de la fracción en volumen de crazes ayudaría a reducir la tensión efectiva sobre cada una de ellas, conduciendo a un incremento del tiempo de vida, lo que le permitiría alcanzar una mayor deformación (i.e. un mayor tamaño).

En los compuestos, debido a su tamaño nanométrico, las partículas de arcilla constituyen sitios adicionales a partir de los cuales se pueden nuclear crazes en la matriz de PLA, dando lugar a un fenómeno de refuerzo conocido como múltiple crazing. El resultado final es una mayor densidad de microvacíos, que estaría en coherencia con la aparición del emblanquecimiento por deformación. Consecuentemente, el incremento del número de partículas de arcilla debe conducir a una intensificación del emblanquecimiento por tensión, como ocurrió para los compuestos con un 2.5 % de o-MMT (Figura 5.9 (c)).

En los materiales rejuvenecidos, en cambio, el micromecanismo de deformación dominante fue el *shear yielding*. En este caso, el emblanquecimiento por tensión apareció en todos los materiales aunque en los films sin arcilla, como es el caso del PLA96-B0.5T (Figura 5.10 (a)), se manifestó como una ligera turbidez. Además, se mantuvo la relación directa entre el emblanquecimiento por tensión y el contenido de arcilla observada en las probetas post-mortem de los films envejecidos.



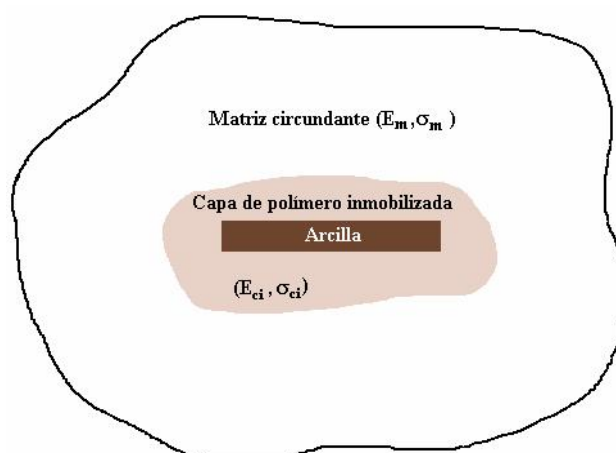
**Figura 5.10.** Probetas de tracción post-mortem del PLA96-B0.5T ((a) y (d)), PLA96-C0.5T ((b) y (e)) y PLA96-C2.5T ((c) y (f)). La flecha de color blanco señala la zona en que se tomaron las fotografías (d), (e) y (f).

Se considera que la aparición del emblanquecimiento por tensión durante el *shear yielding* se debe a las fuertes características birrefringentes que presentan las bandas de cizalla al experimentar grandes deformaciones [191]. No obstante, observaciones realizadas por otros autores han demostrado que la intensidad del emblanquecimiento por tensión provocado por las bandas de cizalla es menor en comparación con la generada por las crazes [192], como ocurrió en las probetas postmortem de los films sin arcilla rejuvenecidos (Figura 5.10 (d)).

Sin embargo, cuando surgen otros defectos microscópicos, tales como cavitación o descohesión de las partículas del refuerzo, ocurre un incremento del emblanquecimiento por deformación [192]. De ese modo, la intensificación del emblanquecimiento por tensión en los compuestos rejuvenecidos es una clara señal de que durante la deformación se estarían formando microvacíos, generados probablemente como resultado de la separación de las partículas de arcilla de la matriz y/o por la fractura de las propias partículas. Estas observaciones

concuerdan con los resultados obtenidos por otros investigadores durante el estudio de polímeros reforzados con partículas rígidas [180, 193, 194].

En un intento por explicar estos hechos experimentales, se creó una representación esquemática hipotética de la microestructura generada por las partículas de arcilla (Figura 5.11). En esta representación, debido a las interacciones arcilla-polímero y al confinamiento de las cadenas, se consideró que la conformación local del polímero en la vecindad de una partícula de oMMT es significativamente diferente de la del resto del material. De ese modo, en la matriz se formarían dos zonas con propiedades diferentes: (i) una capa de polímero inmovilizada que rodea a la partícula de arcilla y (ii) el resto de la matriz circundante.



**Figura 5.11.** Representación esquemática simplificada de la microestructura generada por las partículas de arcilla.

Teóricamente, las propiedades mecánicas de la capa de polímero inmovilizada ( $E_{ci}$  y  $\sigma_{ci}$ ) deben ser superiores a las de la matriz circundante ( $E_m$  y  $\sigma_m$ ). Ahora bien, como se ha visto, el envejecimiento físico provoca un incremento del módulo y de la tensión de cedencia del PLA. Debido a la restringida movilidad molecular de las cadenas que se encuentran en la vecindad de las partículas de arcilla, el proceso de envejecimiento físico probablemente afectará más a la matriz circundante que a la capa de polímero inmovilizada. En este supuesto, las diferencias en propiedades mecánicas entre ambas zonas se verán reducidas casi completamente.



De ese modo, al someter a los compuestos envejecidos a tracción, es muy probable que la ruptura de la interfase arcilla-polímero tenga lugar antes de que el PLA entre en cedencia, dando lugar a la cavitación. La cavitación provoca una reducción de la tensión hidrostática local, promoviendo las condiciones de tensión plana, que favorecen la posterior deformación plástica de la matriz a niveles de carga menores a los esperados en el material sin modificar. Así, para los materiales envejecidos, esto explicaría la menor tensión de deformación observada en los compuestos respecto de sus correspondientes blancos (Figuras 5.7 y 5.8).

Cuando el PLA se encuentra rejuvenecido, la diferencia en propiedades mecánicas entre las dos zonas sí se pone de manifiesto. La matriz circundante, menos resistente, entra en cedencia antes de que ocurra la descohesión de las partículas de arcilla. Como resultado, durante la deformación post-cedencia del PLA, las partículas de arcilla son arrastradas por el flujo de la matriz circundante lo que implica un mayor esfuerzo. Seguidamente, producto del endurecimiento por deformación, las diferencias en propiedades mecánicas entre las dos zonas se vuelven a reducir. De ese modo, la subsiguiente sollicitación del material daría lugar a la descohesión de las partículas de arcilla y, con ello, a la formación de los microvacíos responsables de la intensificación del emblanquecimiento por tensión.

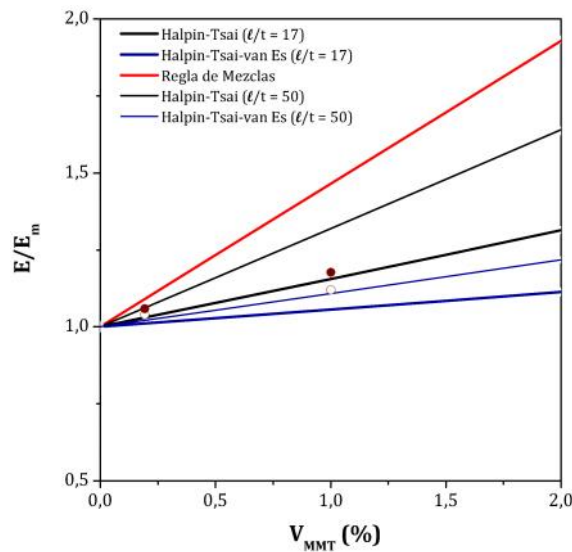
En los últimos años se han visto incrementados los esfuerzos por predecir las propiedades mecánicas de los compuestos poliméricos laminares (i.e. termoplásticos reforzados con organosilicatos). El objetivo general de las diferentes teorías que se han desarrollado, se basa en predecir el rendimiento de los compuestos en función de la contribución individual de las propiedades de sus componentes, tales como la rigidez de la matriz y del refuerzo, la fracción volumétrica, la esbeltez del refuerzo y su orientación dentro de la matriz polimérica, etc.

La Figura 5.12 muestra una comparativa entre valores de  $E/E_m$  experimentales, obtenidos para los compuestos del PLA96 con y sin tratamiento térmico de rejuvenecimiento, y valores teóricos estimados a partir de tres modelos diferentes:

- (i) el modelo de Halpin-Tsai,

- (ii) el modelo de Halpin-Tsai-van Es
- (iii) la regla de mezclas.

La fracción en volumen usada en estas predicciones correspondió al volumen de la arcilla sin el modificador orgánico. Al modificador orgánico se le atribuye un módulo igual o menor que el de la matriz, por lo que no contribuye al incremento de la rigidez de la misma. En las predicciones, los valores empleados de módulo elástico para la matriz y el refuerzo [59] fueron de 3.75 GPa y 178 GPa respectivamente. En los modelos de Halpin-Tsai y Halpin-Tsai-van Es, para la esbeltez ( $\ell_p/t_p$ ) se tomaron dos valores: 17 (correspondiente a la media de los valores determinados experimentalmente para la zona LMD del PLA96-C0.5 y PLA96-C2.5 (Tabla 5.3)) y 50 (valor reportado en la literatura para compuestos de o-MMT con una estructura intercalada [59]).



**Figura 5.12.** Rigidez normalizada de los compuestos del PLA96, envejecidos (símbolos llenos) y rejuvenecidos (símbolos vacíos), experimental y teórica (al aplicar la teoría Halpin-Tsai, Halpin-Tsai-van Es y la regla de las mezclas) en función del porcentaje en volumen de MMT.

Los tres modelos predicen que la relación  $E/E_m$  aumenta con la fracción en volumen de oMMT. No obstante, los valores de  $E/E_m$  generados a partir de la regla de las mezclas son demasiado elevados, por lo que es improbable que puedan alcanzarse en la práctica con estos materiales. Por tanto, en este trabajo los datos experimentales se compararán con los datos estimados a partir de los modelos de

Halpin-Tsai y de Halpin-Tsai modificado por van Es. Así mismo, en la figura 5.12 se puede apreciar que en todos los modelos la eficiencia del refuerzo aumenta con el incremento de la esbeltez. No obstante, los valores de  $E/E_m$  predichos por el modelo modificado por van Es son menores en comparación con el modelo de Halpin-Tsai. Esto se debe a que van Es [153] considera un factor de forma ( $\zeta$ ) igual a  $2\ell/3t$ , y que es menor que el utilizado por Halpin-Tsai (ver sección 3.4.6).

Respecto a los valores de  $E/E_m$  experimentales, se encontró que fueron mayores para los compuestos rejuvenecidos que para los envejecidos. Esto se debe a que la diferencia entre el módulo del compuesto y de la matriz es mayor cuando ambos se encuentran rejuvenecidos en comparación a cuando se encuentran envejecidos.

Así mismo, se observó que el incremento del contenido de arcilla provocó un incremento de  $E/E_m$  independientemente del estado de envejecimiento físico. Esta tendencia coincide con las predicciones teóricas.

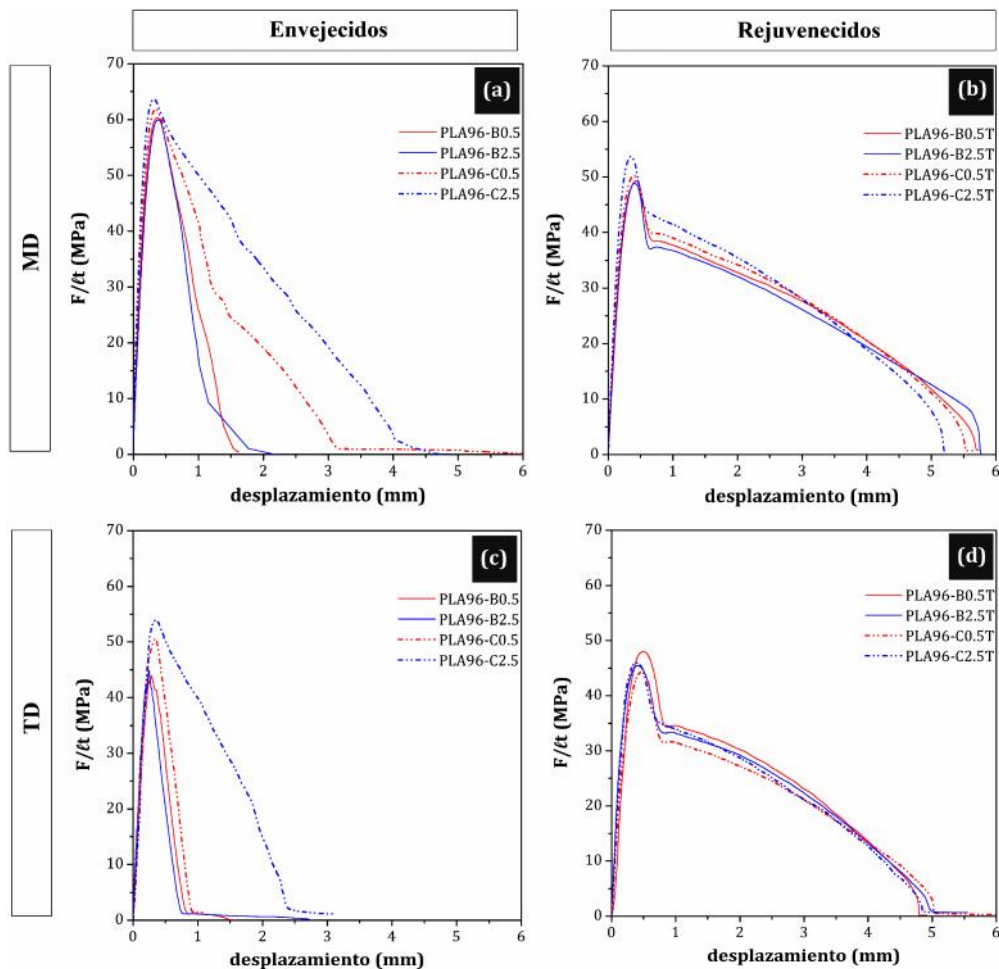
Por otra parte, es posible apreciar que el modelo de Halpin-Tsai para una  $\ell/t = 50$  tienden a sobre-estimar los valores experimentales mientras que el modelo de Halpin-Tsai-van Es para una  $\ell/t = 17$  tiende a subestimarlos. El ajuste de los valores de  $E/E_m$  experimentales con las predicciones realizadas a partir de los diferentes modelos y factores de forma varió tanto con el contenido de arcilla como con el estado de envejecimiento. Esto puede ser debido a que el sistema que analizamos es más complejo. En la realidad, el tipo de modificador orgánico de la oMMT utilizado, así como la influencia del procesado, son algunos de los factores que deben tomarse en consideración, ya que pueden modificar la rigidez de la matriz ( $E_m$ ).

### 5.3 Caracterización a fractura

Para evaluar los efectos producidos por el procesado y por el contenido de arcilla sobre el comportamiento a fractura de los films de PLA, se ensayaron diversas probetas DDENT ( $l = 5$  a  $25$  mm) bajo la configuración a tracción (modo I), siguiendo las especificaciones de la técnica del trabajo esencial de fractura (EWF) [139]. Estos ensayos se realizaron sobre muestras de los films en dos estados diferentes: envejecido y rejuvenecido. Por otra parte, tal como se apreció en las micrografías TEM de las Figuras 5.2 y 5.3, las partículas de arcilla muestran una evidente orientación, por lo que el comportamiento a fractura de los films podría depender de la dirección de ensayo. Por tanto, el comportamiento a fractura se estudió en las dos direcciones principales: MD y TD.

#### 5.3.1 Estudio de las curvas fuerza normalizada-desplazamiento

La Figura 5.13 muestra las curvas fuerza normalizada vs. desplazamiento de los films envejecidos y rejuvenecidos para la matriz de PLA96, desarrolladas durante la fractura de las probetas DDENT en las direcciones MD y TD. Es importante destacar que las curvas presentadas corresponden a longitudes de ligamento similares ( $l \sim 20$  mm). De forma general, el comportamiento a fractura de los films de la matriz de *an*-PLA98 es similar al observado para los films de PLA96. Por tanto, las observaciones relacionadas sobre la influencia del procesado, tratamiento térmico y contenido de arcilla son válidas para ambos grados de PLA.



**Figura 5.13.** Curvas fuerza normalizada-desplazamiento obtenidas para los compuestos de la matriz de PLA96 y sus correspondientes blancos, envejecidos y rejuvenecidos, ensayados en las direcciones MD y TD.

### Influencia del procesado.

La influencia del procesado se evaluó mediante la comparación de los blancos. Al comparar las curvas fuerza normalizada-desplazamiento de los blancos, como se puede ver en el caso del PLA96-B0.5 y PLA96-B2.5 envejecidos (Figura 5.13 (a)), no se apreciaron cambios significativos. Cabe destacar que el PLA96-B2.5, cuya composición contiene el mayor porcentaje de material reprocesado (~25 % en peso), experimentó una reducción del peso molecular promedio en peso ( $\bar{M}_w$ ) de un 28%, determinado mediante GPC (Tabla 5.1). De ese modo, es posible plantear que un contenido de material reprocesado de hasta un 25 % en peso no parece afectar al comportamiento a fractura del PLA.

### **Influencia del tratamiento térmico de rejuvenecimiento.**

En el caso de los films envejecidos (Figuras 5.13 (a) y 5.13 (c)), se observó una caída brusca de la fuerza normalizada máxima después de que ésta alcanzará su valor máximo. Como se vió anteriormente mediante el análisis por GOM (apartado 4.4.1), este comportamiento es indicativo de que la propagación de grieta comenzó antes de que el ligamento entrara completamente en cedencia, desencadenando la fractura catastrófica de las probetas de forma frágil.

Por su parte, los films rejuvenecidos (Figuras 5.13 (b) y 5.13 (d)) mostraron un comportamiento mucho más ductil, caracterizado por una disminución de la fuerza normalizada máxima y un incremento significativo del desplazamiento hasta rotura. Así mismo, después de sobrepasar el punto de cedencia, se observó una caída brusca de la fuerza máxima normalizada seguida de una estabilización momentánea de la misma, señal indicativa de una completa estricción de la zona del ligamento. A continuación, ocurrió un descenso progresivo de la fuerza máxima con el incremento del desplazamiento, correspondiente a una propagación estable de grieta. Estos efectos están relacionados con el borrado del estado de envejecimiento físico, caracterizado por una disminución de la tensión de cedencia y un incremento de la deformación a rotura de la matriz de PLA. Por tanto, la aplicación del método del EWF sólo es completamente válida para los materiales rejuvenecidos.

### **Influencia del contenido de o-MMT.**

Los efectos provocados por la arcilla variaron en función del estado de envejecimiento de los films. Así, cuando los films se encontraban envejecidos (figuras 5.13 (a) y 5.13 (c)), la fuerza normalizada máxima y el desplazamiento a rotura aumentaron significativamente con el incremento del contenido de arcilla. Sin embargo, después de aplicar el tratamiento de rejuvenecimiento el efecto de la arcilla no fue tan evidente, encontrándose que el incremento de la fuerza normalizada máxima y del desplazamiento a rotura fue mucho más discreto.

El incremento de la fuerza normalizada máxima observado en los compuestos envejecidos puede deberse al efecto reforzante de la arcilla. Por su parte, el aumento del desplazamiento a rotura puede estar motivado por la introducción por parte de la arcilla de mecanismos de deformación plástica, tales como microcavitación. Estas observaciones están en correspondencia con los resultados obtenidos de la caracterización mecánica (apartado 5.2). Respecto a la mitigación de los efectos provocados por la arcilla en los compuestos rejuvenecidos, podría estar relacionada con el aumento de la ductilidad de la matriz, ocasionada por el tratamiento de rejuvenecimiento.

### **Influencia de la orientación.**

Respecto a la dirección de ensayo, ésta pareció influir significativamente sobre el comportamiento a fractura sólo cuando los materiales se encontraban envejecidos. En los films sin arcilla, la fuerza normalizada máxima y el desplazamiento a rotura fueron mayores cuando los films se ensayaron en dirección MD (Figuras 5.13 (a)) que en dirección TD (Figura 5.13 (c)).

Este comportamiento está motivado por la mejora en propiedades mecánicas ocasionada por la orientación preferencial de las cadenas en la dirección MD. No obstante, el tipo de fractura fue similar en ambas direcciones. De ese modo, es posible inferir que el mecanismo de fractura de la matriz es el mismo independientemente de la dirección de ensayo.

En los compuestos, al cambiar la dirección de ensayo de MD (Figura 5.13 (a)) a TD (figura 5.13 (c)), también se apreció una disminución de la fuerza normalizada máxima y del desplazamiento a rotura, que en parte puede deberse a la matriz. Sin embargo, el análisis de la zona post-cedencia de las curvas fuerza normalizada-desplazamiento reveló la existencia de diferencias significativas.

En la dirección MD (Figura 5.13 (a)), la adición de un 0.5% de o-MMT provocó una disminución de la pendiente de la curva caída de la fuerza normalizada ocurrida después del punto de cedencia, y que puede interpretarse como una estabilización

de la propagación de grieta. Esta estabilización se intensificó con el incremento del contenido de arcilla.

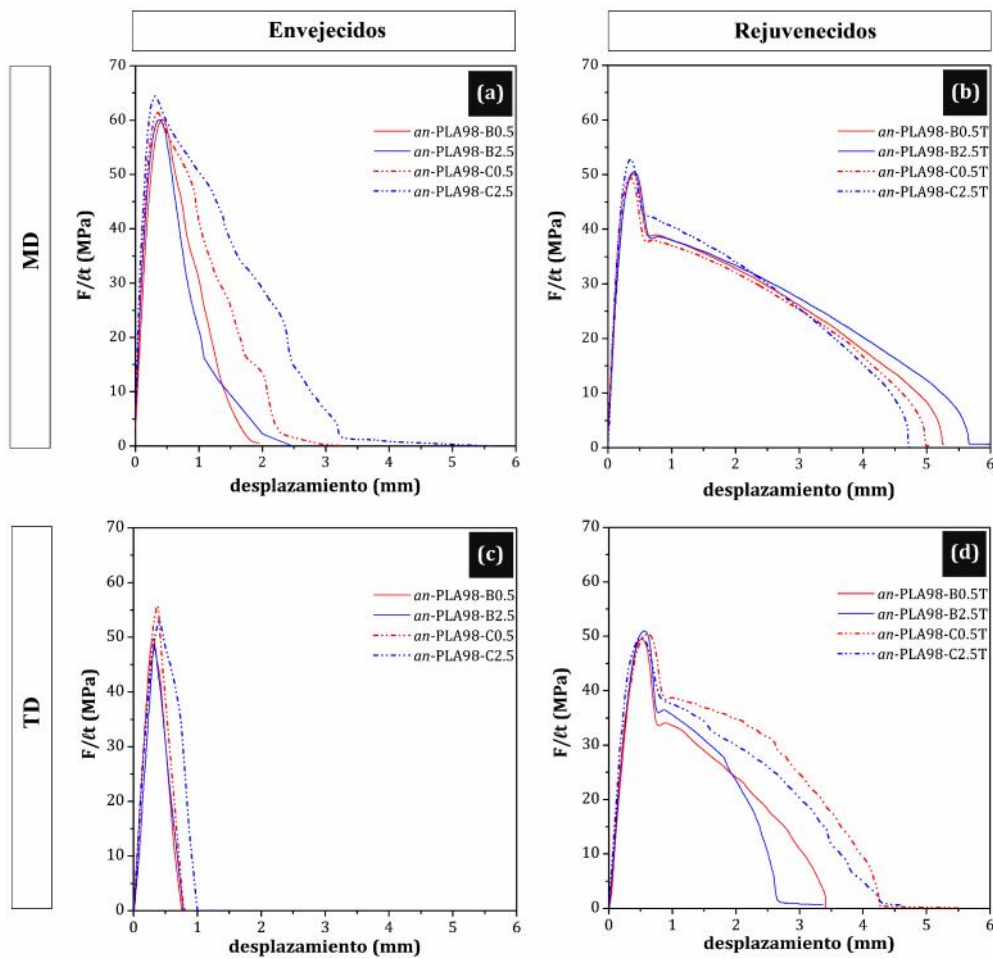
Sin embargo, en la dirección TD (Figura 5.13 (c)) la estabilización de la propagación de grieta sólo apareció cuando el contenido de o-MMT fue de un 2.5% en peso. Este comportamiento estaría indicando que el mecanismo de propagación de la grieta para los compuestos depende de la dirección de ensayo, lo cual no puede ser atribuido al efecto de la orientación inducida por el procesado.

Estas diferencias podrían explicarse considerando la orientación preferencial de las partículas de arcilla, observada mediante TEM (Figuras 5.2 y 5.3) y FIB-SEM (Figura 5.4), dispuestas en un arreglo tipo nemático, con su eje más largo paralelo al eje longitudinal del film en MD. De ese modo, para el caso de las probetas DDENT en MD, el lado más largo de las partículas cruza el frente de grieta. Como resultado, la cantidad de partículas que atraviesa la sección de ligamento es mucho mayor en MD que en TD, como se encontró mediante el análisis de imágenes (Tabla 5.3). Esto ocasiona que el grado de cavitación en la zona de la fractura sea más intenso en los nanocompuestos ensayados en MD que en los ensayados en TD, conduciendo a una mayor deformación plástica localizada, lo que explicaría la ligera estabilización de la propagación de grieta observada.

### **Influencia del grado de PLA.**

A pesar de que el comportamiento de los compuestos del *an*-PLA98 es similar, en la dirección TD se encontraron algunas diferencias en comparación con los films de la matriz de PLA96. En los compuestos envejecidos del *an*-PLA98 (Figura 5.14 (c)), la estabilización parcial de la propagación de grieta fue menor que la observada en el PLA96-C2.5 (Figura 5.13 (c)). Además, el incremento de la deformación a rotura provocado por el tratamiento de rejuvenecimiento en la dirección TD (Figura 5.14 (d)) fue menor que en la dirección MD (Figura 5.14 (b)). Estas variaciones podrían estar motivadas por la presencia del agente nucleante, cuya base es un grado de PLA diferente y que tiene un tamaño molecular menor.





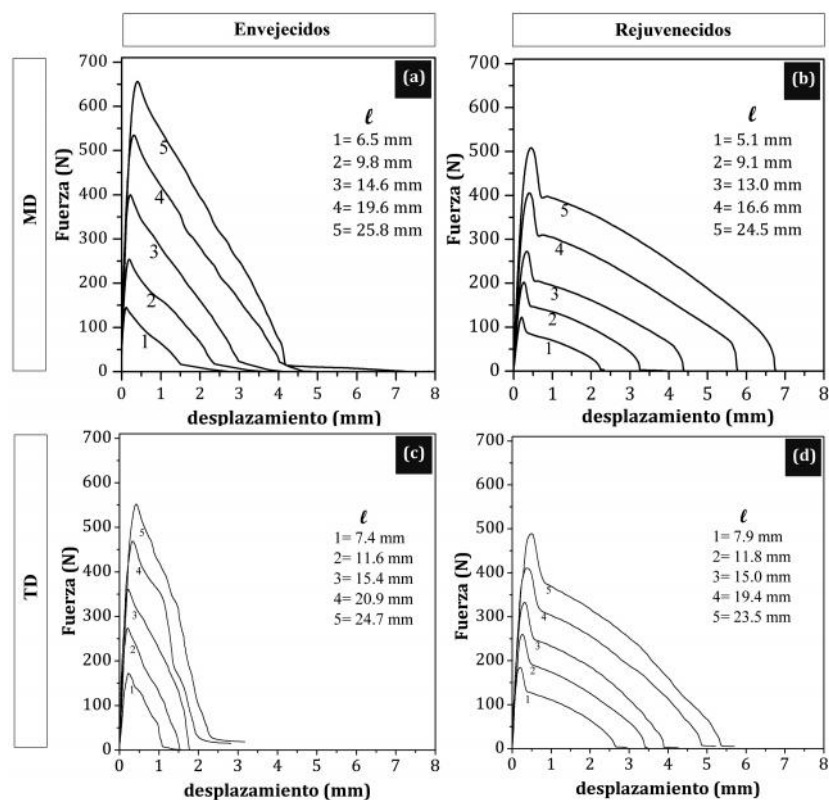
**Figura 5.14.** Curvas fuerza normalizada-desplazamiento obtenidas para los compuestos del *an*-PLA98 y sus correspondientes blancos, envejecidos y rejuvenecidos, ensayados en las direcciones MD y TD.

Finalmente, a partir del estudio de las curvas fuerza normalizada-desplazamiento puede concluirse que:

- i. La técnica de EWF es aplicable a los films de blancos y compuestos sólo cuando estos se encuentran rejuvenecidos.
- ii. La adición de la arcilla aumenta la tenacidad de los films de compuestos envejecidos pero su efecto disminuye después del tratamiento térmico de rejuvenecimiento.
- iii. El comportamiento a fractura de los films de compuestos depende de la dirección de ensayo, debido a la orientación de las partículas de arcilla y a la interacción carga-matriz.

### 5.3.2 Parámetros de fractura

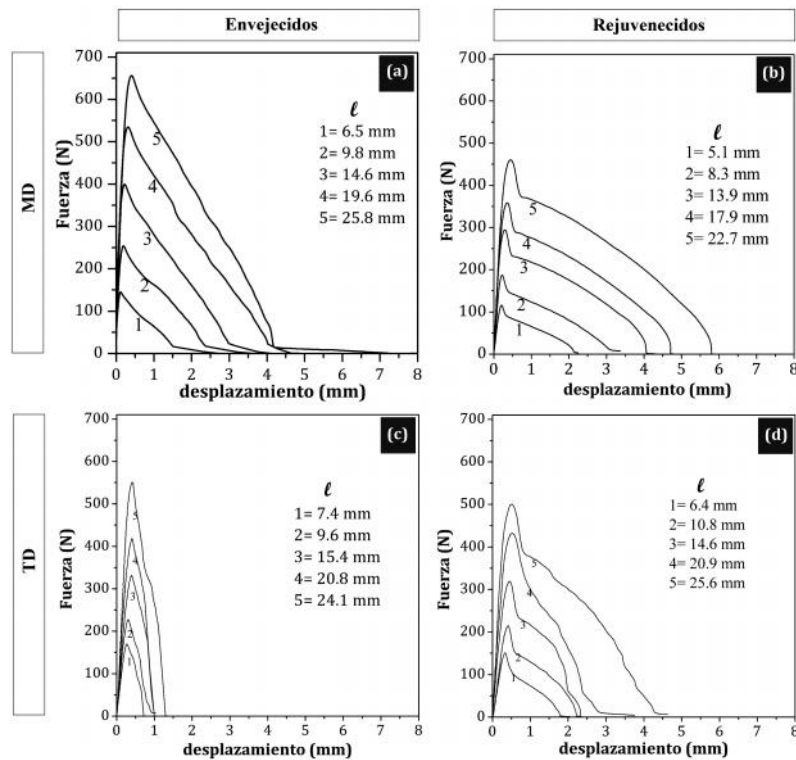
Para determinar los parámetros de fractura se empleó la técnica de EWF, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.4.7. En la figura 5.15, a modo de ejemplo, se muestran curvas fuerza-desplazamiento ( $F-d$ ) del PLA96-C2.5, sin y con tratamiento térmico, correspondientes a probetas DDENT con diferentes longitudes de ligamento ( $\ell = 5, 10, 15, 20$  y  $25$  mm) ensayadas en las direcciones MD y TD. El resto de los materiales de la matriz de PLA96 mostró un comportamiento similar al del PLA96-C2.5.



**Figura 5.15** Curvas fuerza-desplazamiento obtenidas para el PLA96-C2.5, envejecido y rejuvenecido, ensayado en las direcciones MD y TD. Estas curvas son representativas del comportamiento observado en el resto de films de la matriz de PLA96.

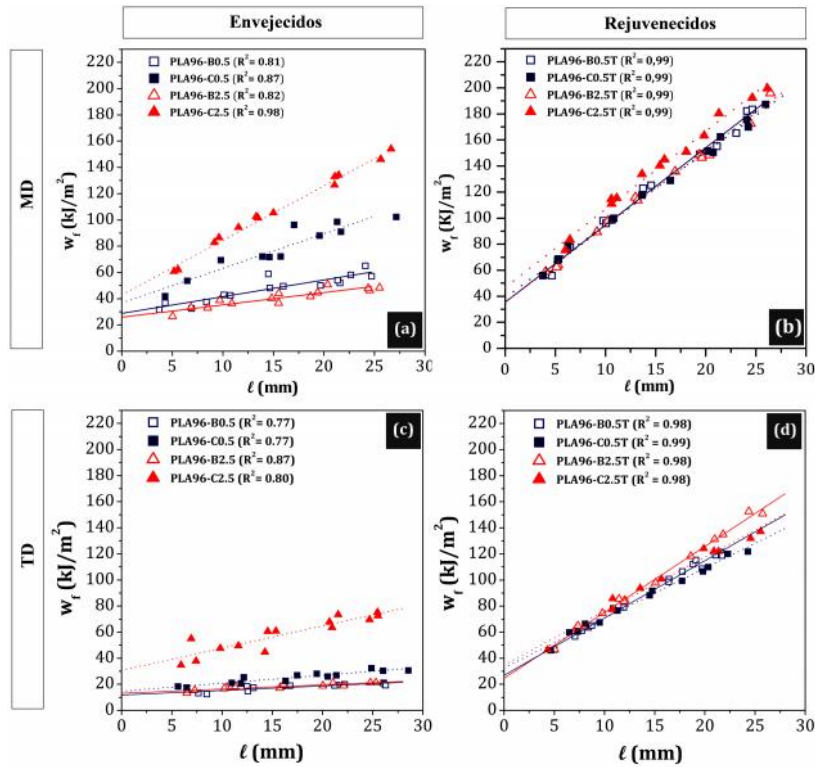
En la figura 5.15, se evidencia que el criterio de similitud geométrica sólo se cumple cuando los materiales se encuentran rejuvenecidos. No obstante, las curvas  $F-d$  de los materiales envejecidos (Figuras 5.15 (a) y 5.15 (c)) mostraron un cierto grado de similitud. Así mismo, se encontró que este grado de similitud fue más acusado para los compuestos que para los blancos.

Los films de la matriz de *an*-PLA98, como en el caso del *an*-PLA98-C2.5 (Figura 5.16), presentaron un comportamiento similar al observado para los films de la matriz de PLA96. No obstante, en la dirección TD la propagación de la grieta no ocurrió de la misma forma para todas las longitudes de ligamento (Figura 5.16 (d)), provocando una ligera pérdida de la similitud geométrica entre las curvas *F-d* de los materiales rejuvenecidos. Los films sin arcilla rejuvenecidos de la matriz de *an*-PLA98, aunque en menor magnitud, también mostraron una cierta pérdida de la similitud geométrica entre las curvas *F-d*.

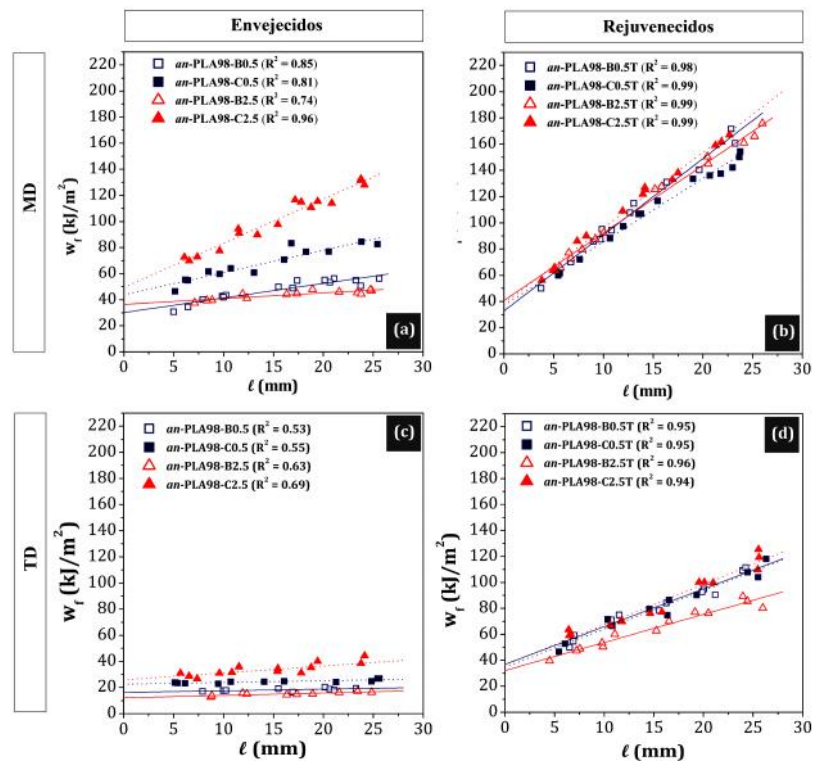


**Figura 5.16** Curvas fuerza-desplazamiento obtenidas para el *an*-PLA98-C2.5, envejecido y rejuvenecido, ensayado en las direcciones MD y TD. Estas curvas son representativas del comportamiento observado en el resto de films de la matriz de *an*-PLA98.

A partir de las áreas de las curvas *F-d* se calculó la energía específica de fractura ( $w_f$ ) para cada longitud de ligamento ( $l$ ). Los parámetros de fractura se determinaron gráficamente a partir de la representación de  $w_f-l$ , como se muestra en las figuras 5.17 y 5.18 para los films de las matrices de PLA96 y *an*-PLA98 respectivamente.



**Figura 5.17** Representación gráfica del  $w_f$  vs.  $l$  para los films de la matriz de PLA96, sin y con tratamiento de rejuvenecimiento, en las direcciones principales MD y TD. Las líneas representan el mejor ajuste posible a través del método de mínimos cuadrados.



**Figura 5.18.** Representación gráfica del  $w_f$  vs.  $l$  para los films de la matriz de an-PLA98, sin y con tratamiento de rejuvenecimiento, en las direcciones principales MD y TD. Las líneas representan el mejor ajuste posible a través del método de mínimos cuadrados.

Los films con tratamiento de rejuvenecimiento, presentaron un elevado valor de  $R^2$  al representar el  $w_f$  en función de  $\ell$  (sección 2.6), si bien los films de la matriz de *an*-PLA98 en la dirección TD presentaron valores algo menores de  $R^2$  (Figura 5.18 (d)). Los materiales sin tratamiento de rejuvenecimiento, aunque no cumplieron algunos de los criterios de aplicabilidad del EWF, mostraron una clara relación lineal entre  $w_f$  y  $\ell$  pero con una mayor dispersión en la regresión (Figura 5.17 (a) y (c) y Figura 5.18 (a) y (c)), permitiendo calcular en todos los casos los parámetros de fractura.

Los parámetros de fractura encontrados para los films envejecidos, a pesar de que no son estrictamente válidos, nos permiten evaluar (de forma orientativa) la variación de la tenacidad con el tratamiento de rejuvenecimiento. Así mismo, también aportan información relevante que ayudaría a esclarecer los cambios observados en el desempeño de la arcilla en función del grado de envejecimiento de la matriz de PLA. Los parámetros de fractura de todos los materiales se muestran en la tabla 5.8.

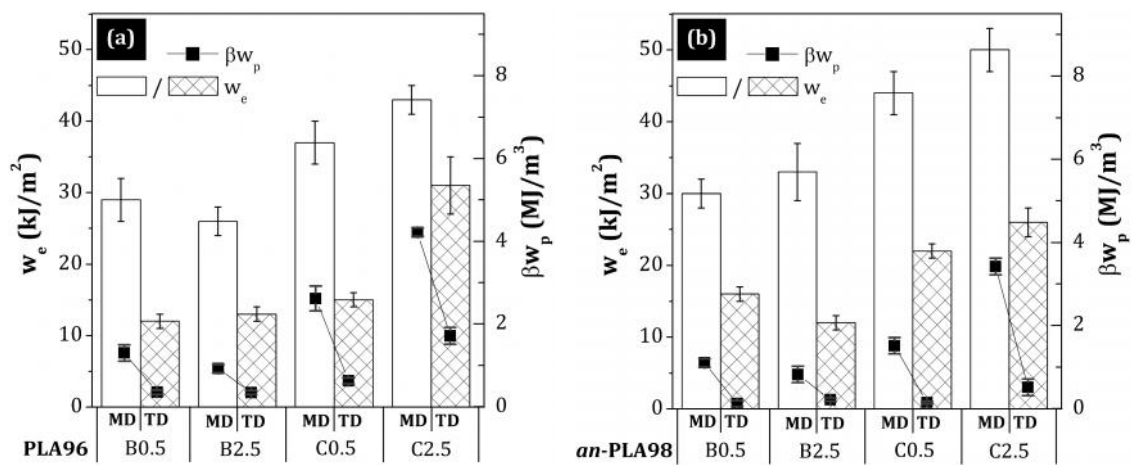
**Tabla 5.8.** Valores del trabajo específico esencial de fractura ( $w_e$ ) y del término plástico ( $\beta w_p$ ) para todos los materiales.

Materiales	Dirección	Envejecidos		Rejuvenecidos	
		$w_e$ (kJ/m <sup>2</sup> )	$\beta w_p$ (MJ/m <sup>3</sup> )	$w_e$ (kJ/m <sup>2</sup> )	$\beta w_p$ (MJ/m <sup>3</sup> )
<i>Matriz de PLA96</i>					
PLA96-B0.5	MD	29±3	1.3±0.2	36±3	5.9±0.2
	TD	12±1	0.35±0.05	27±2	4.4±0.1
PLA96-B2.5	MD	26±2	0.9±0.1	35±2	5.8±0.1
	TD	13±1	0.32±0.05	25±2	5.0±0.1
PLA96-C0.5	MD	37±5	2.6±0.3	39±2	5.6±0.1
	TD	15±1	0.61±0.07	33±2	3.8±0.1
PLA96-C2.5	MD	43±2	4.2±0.1	47±3	6.0±0.2
	TD	31±4	1.7±0.2	35±4	4.1±0.2
<i>Matriz de an-PLA98</i>					
<i>an</i> -PLA98-B0.5	MD	30±2	1.1±0.1	33±3	5.8±0.2
	TD	16±1	0.12±0.07	37±3	2.9±0.2
<i>an</i> -PLA98-B2.5	MD	36±1	0.8±0.2	41±2	5.2±0.2
	TD	12±1	0.19±0.04	32±2	2.2±0.2
<i>an</i> -PLA98-C0.5	MD	44±3	1.5±0.2	37±3	4.8±0.2
	TD	22±1	0.13±0.03	34±3	3.0±0.2
<i>an</i> -PLA98-C2.5	MD	50±3	3.4±0.2	38±2	5.8±0.2
	TD	26±2	0.5±0.2	36±4	3.1±0.2

Para el análisis de los parámetros de fractura, la discusión se dividió entre los materiales envejecidos (no cumplen con todos los requisitos de la técnica EWF) y los rejuvenecidos (cumplen con todos los requisitos de la técnica EWF), como se describe a continuación.

### Materiales envejecidos

En la figura 5.19 se resumen los parámetros de fractura ( $w_e$  y  $\beta w_p$ ), encontrados para los films envejecidos de la matriz de PLA96 (Figura 5.19 (a)) y de *an*-PLA98 (Figura 5.19 (b)).



**Figura 5.19.** Parámetros de fractura obtenidos para los films envejecidos de la matriz de PLA96 (a) y *an*-PLA98 (b).

Como se puede apreciar en la figura 5.19 los valores de  $w_e$  y  $\beta w_p$  obtenidos para los films sin arcilla de la matriz de PLA96 y *an*-PLA98 fueron muy similares, lo que corrobora la observación realizada previamente al estudiar el efecto del procesado a partir de las curvas fuerza normalizada-desplazamiento. De ese modo, para una misma dirección de ensayo, es posible afirmar que cualquier cambio observado en los parámetros de fractura de los compuestos es debido principalmente al efecto de la arcilla.

El efecto de la arcilla resultó notorio incluso a bajos porcentajes, registrándose un incremento significativo de los parámetros de fractura ( $w_e$  y  $\beta w_p$ ) para ambas matrices de PLA. Así mismo,  $w_e$  y  $\beta w_p$  se incrementaron al aumentar el contenido de nanoarcilla.

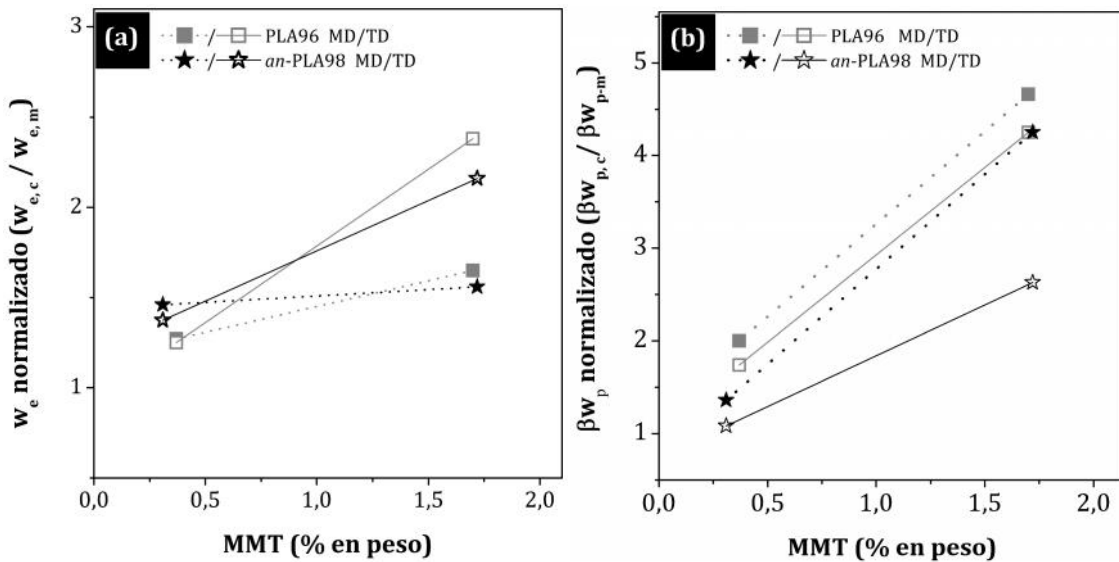
Cabe destacar que  $w_e$  está relacionado con el trabajo disipado en la zona de proceso de la fractura, que incluye el trabajo plástico hasta la cedencia, correspondiente a la formación de la zona de cedencia, y el trabajo para fracturar el cuello [17, 134]. Como se vio anteriormente (Figuras 5.13 (a) y (c) y Figura 5.14 (a) y (c)), los compuestos presentaron la cedencia a valores de fuerza normalizada mayores que sus correspondientes blancos. Por tanto, el trabajo necesario para formar la zona de proceso de la fractura en los compuestos es mayor que en los blancos y, de ahí, los mayores valores de  $w_e$ .

Por su parte, el término plástico ( $\beta w_p$ ) está relacionado con los procesos de deformación que tienen lugar en la zona de plástica exterior (OPZ, ver Figura 2.16 (a)), tales como *shear yielding* y microcavitación [135, 136]. De ese modo, el incremento de  $\beta w_p$  estaría reafirmando la hipótesis previa de que la arcilla activa los mecanismos de microcavitación, induciendo una mayor deformación plástica de la matriz de PLA. Consecuentemente, el incremento del número de partículas debe conducir a la formación de un mayor número de cavidades, lo que promovería una mayor deformación plástica, resultando en valores de  $\beta w_p$  mayores, tal y como ocurrió para el PLA96-C2.5 y *an*-PLA98-C2.5.

No obstante, tanto  $w_e$  como  $\beta w_p$  fueron superiores cuando los films fueron ensayados en la dirección MD que en dirección TD. Este comportamiento podría estar motivado por la ligera orientación de la matriz y de las partículas de arcilla, inducida durante el procesado, por lo que no queda claro si la efectividad del refuerzo es la misma en ambas direcciones.

Para eliminar el posible efecto producido por la orientación de la matriz, se procedió de manera análoga a como se hizo para la predicción módulo de rigidez (apartado 5.2). En este caso, los valores del trabajo esencial específico de fractura y del término plástico de cada compuesto ( $w_{e,c}$  y  $w_{p,c}$ , respectivamente) fueron normalizados dividiéndolos por los parámetros de fractura de sus correspondientes blancos,  $w_{e,m}$  y  $w_{p,m}$ . De ese modo, además, es posible visualizar el desempeño de ambas matrices. Así, por ejemplo, un valor de  $w_e$  normalizado igual a dos significa que la arcilla duplica el  $w_e$  de la matriz, o dicho en

otras palabras provoca un incremento de un 100 %. Lo mismo aplica para el caso de  $sw_p$  normalizado. Los valores del trabajo esencial específico de fractura y del término plástico normalizados ( $w_e$  normalizado y  $sw_p$  normalizado, respectivamente) aparecen representados en función del contenido de arcilla en la Figura 5.20.



**Figura 5.20.** Variación del trabajo esencial específico de fractura normalizado (a) y del término plástico normalizado (b) en función del contenido de arcilla.

De acuerdo con la Figura 5.20 (a), se encontró que en los compuestos se mejoran los parámetros de fractura de la matriz de PLA, porque tanto el  $w_e$  normalizado como el  $sw_p$  normalizado son mayores que uno en todos los casos.

A bajas concentraciones de arcilla, el  $w_e$  normalizado parece ser independiente de la dirección de ensayo. Si bien, para un contenido de arcilla de un 2,5 % la efectividad del refuerzo fue mayor en dirección TD que en MD en todos los casos, observándose que la adición de la arcilla duplicó el  $w_e$  de la matriz. En el resto de los casos, los valores de  $w_e$  normalizado indican que la arcilla incrementó el  $w_e$  de la matriz en alrededor de un 50 %.

La explicación a la mayor efectividad en dirección TD para un 2.5 % en peso de arcilla, puede encontrarse en las curvas fuerza normalizada-desplazamiento. La diferencia entre la fuerza normalizada máxima alcanzada por el PLA96-C2.5 y



PLA96-B2.5, correspondiente al punto de cedencia, en la dirección TD fue de aproximadamente 10 MPa por tan sólo 3 MPa en la dirección MD. De ese modo, respecto de la matriz, la arcilla permite un mayor consumo de energía antes del inicio de la propagación de grieta en dirección TD de lo que lo hace en MD.

Con respecto a  $\beta w_p$  normalizado, independientemente del contenido de arcilla, éste fue mayor en dirección MD que en dirección TD. Este comportamiento está relacionado con la orientación preferencial de las partículas, que resulta en un grado de cavitación mayor en dirección MD que en TD (apartado 5.3.1), lo que supone una mayor deformación plástica y, por tanto, mayor  $\beta w_p$  normalizado.

Cabe destacar, además, que  $\beta w_p$  normalizado se incrementó significativamente con el aumento del contenido de o-MMT, observándose que con la adición de la arcilla el término plástico de la matriz de PLA experimentó un incremento del orden de un 300 %.

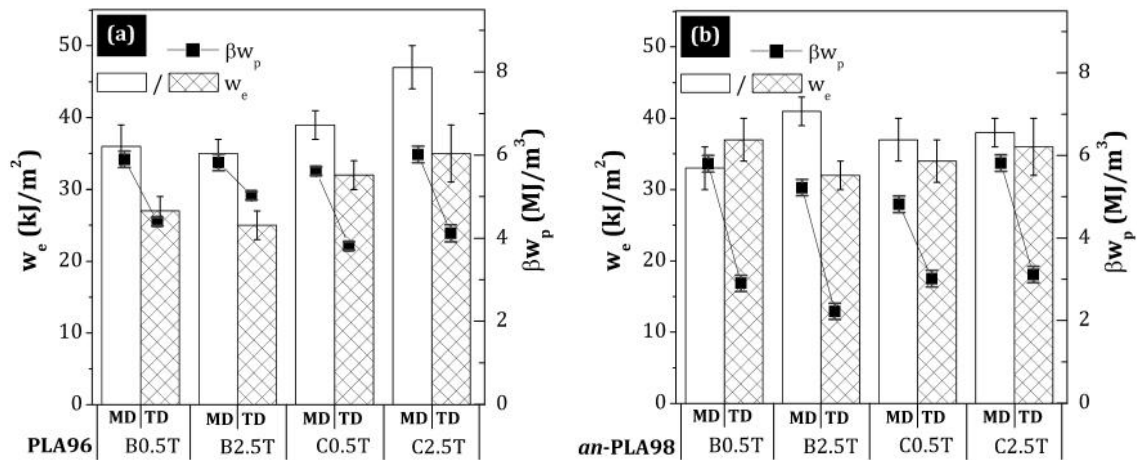
Al comparar ambas matrices, se encontró que los valores de  $w_e$  normalizados para los compuestos con un contenido de arcilla equivalente fueron similares. Sin embargo, los valores de  $\beta w_p$  normalizados fueron mayores para los compuestos de la matriz de PLA96 que para los de la matriz de *an*-PLA98. Esta variación, puede atribuirse a una cierta mayor ductilidad de la matriz de PLA96 respecto de la matriz de *an*-PLA98, evidenciada durante los ensayos a tracción por los valores de deformación a rotura ligeramente mayores de los films sin arcilla de la primera (Tabla 5.6) en comparación con los de la segunda (Tabla 5.7).

De ese modo, puede concluirse que la adición de la o-MMT constituye una vía efectiva para el incremento de la tenacidad a fractura del PLA envejecido, independientemente de la proporción de enantiómero L-láctico.

### **Materiales rejuvenecidos**

Cómo se vio anteriormente, los materiales con tratamiento térmico son los únicos que cumplieron con todos los requisitos de la técnica del EWF. Los parámetros de fractura ( $w_e$  y  $\beta w_p$ ) obtenidos para estos materiales aparecen representados en la

figura 5.21.



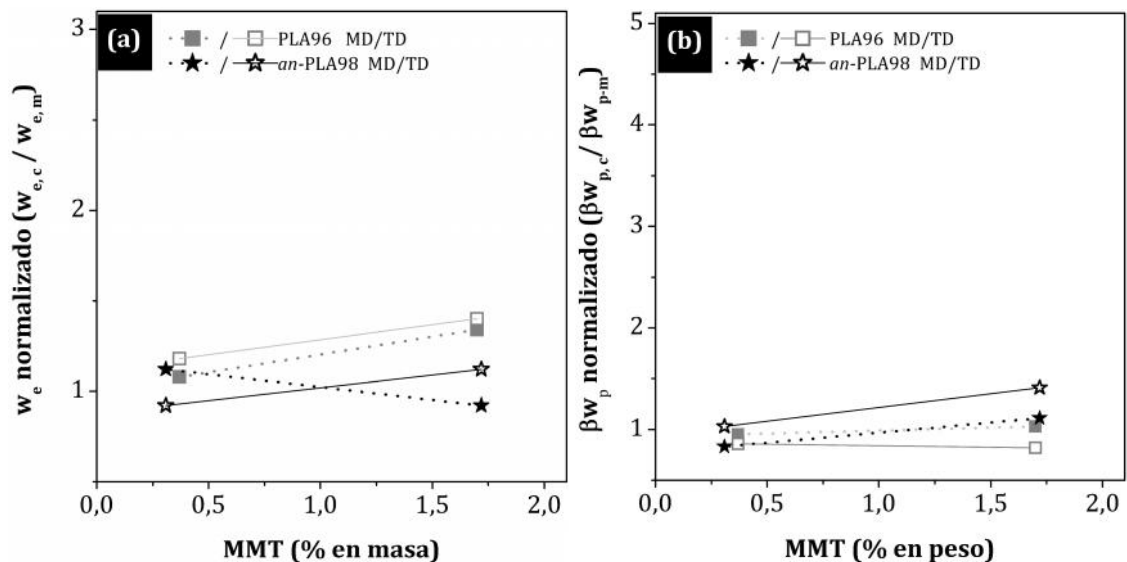
**Figura 5.21.** Parámetros de fractura obtenidos para los films rejuvenecidos de la matriz de PLA96 (a) y *an*-PLA98 (b).

Para los films de la matriz de PLA96 (Figura 5.21 (a)), el tratamiento de rejuvenecimiento provocó un incremento de los parámetros de fractura respecto de los materiales envejecidos (Figura 5.19 (a)), especialmente el término plástico ( $\beta w_p$ ) en todos los casos. Estos resultados están en correspondencia con los cambios observados en el comportamiento mecánico a tracción de estos materiales.

En el caso de los films de la matriz de *an*-PLA98 (figura 5.21 (b)), también se observó un incremento notable de los valores de  $\beta w_p$  para los films rejuvenecidos respecto de los envejecidos (Figura 5.19 (b)). Sin embargo, los valores de  $w_e$  no siguieron la misma pauta observada para los films de la matriz de PLA96, encontrándose que sólo los blancos mostraron un incremento del trabajo esencial específico de fractura.

Es importante recordar que, en los compuestos de la matriz de *an*-PLA98 ocurrió una ligera pérdida de la similitud geométrica entre las curvas  $F-d$ , lo que indujo una mayor dispersión en la regresión, viéndose afectada la determinación de los parámetros de fractura. Por tanto, no fue posible realizar una evaluación precisa sobre las variaciones de  $w_e$  ni sobre  $\beta w_p$ .

Para comprobar la efectividad del refuerzo, de forma análoga a como se hizo para los films envejecidos, los parámetros de fractura obtenidos para los compuestos rejuvenecidos de las dos matrices fueron normalizados dividiéndolos por los de sus correspondientes blancos rejuvenecidos. Debido a la mayor variabilidad de los parámetros de fractura determinados para los films de la matriz de *an*-PLA98, el análisis de la efectividad del refuerzo se basó en el PLA96. Por tanto, las observaciones que se realizan corresponden a las tendencias observadas para este último. No obstante, en la figura 5.22 se representan los valores  $w_e$  normalizado y  $\beta w_p$  normalizado en función del contenido de arcilla para los films rejuvenecidos de ambas matrices.



**Figura 5.22.** Variación del trabajo esencial específico de fractura normalizado (a) y del término plástico normalizado (b) en función del contenido de arcilla.

En la figura 5.22 se evidencia que la presencia de la o-MMT no provocó un incremento significativo de ninguno de los parámetros de fractura del PLA, si bien en algunos casos en realidad lo que ocurrió fue una ligera reducción.

Los valores de  $w_e$  normalizado (Figura 5.22 (a)) fueron similares en las dos direcciones de ensayo (MD y TD), encontrándose muy próximos a uno, lo que estaría indicando que la arcilla contribuye poco al incremento del  $w_e$  de la matriz de PLA rejuvenecida.

En relación a  $\beta w_p$  normalizado (Figura 5.21 (b)), resultó sorprendente encontrar que el efecto de la arcilla más bien fue ligeramente negativo. En la dirección MD, la arcilla no provocó cambios apreciables de  $\beta w_p$  normalizado, ya que sus valores fueron prácticamente iguales a uno. En cambio, los valores de  $\beta w_p$  normalizado en la dirección TD fueron ligeramente inferiores a uno ( $\sim 0.85$ ), lo que puede interpretarse como una disminución de la capacidad de deformación plástica de la matriz de PLA.

Conviene destacar que, en los films rejuvenecidos, la matriz de PLA presenta una elevada ductilidad. Además, las curvas fuerza normalizada-desplazamiento de blancos y compuestos, hasta la completa estricción del ligamento, son muy similares (Figura 5.13 (b) y (d)). De ese modo, la escasa contribución de la arcilla al incremento del  $w_e$  de la matriz de PLA puede deberse a que la formación de la zona de fractura está dominada por los procesos de cedencia del PLA. Así mismo, un contenido de arcilla de un 2.5 % en peso provocó un ligero incremento de la fuerza normalizada máxima, lo que explicaría el ligero incremento del  $w_e$  normalizado.

Los valores de  $\beta w_p$  normalizado inferiores a uno pueden atribuirse a que las partículas de arcilla restringen el flujo plástico del PLA. Esto estaría en coherencia con los valores mayores de tensión de deformación ( $\sigma_d$ ) observados durante los ensayos a tracción para los compuestos rejuvenecidos (apartado 5.2). Al mismo tiempo, el mecanismo de microcavitación, promovido por el despegue de las partículas de arcilla de la matriz de PLA, estaría generando microgrietas que podrían nuclear, conduciendo al fallo catastrófico a menores deformaciones.

Por tanto se puede concluir que, la menor variación en los parámetros de fractura de los compuestos rejuvenecidos apunta a que el efecto de la arcilla se ve enmascarado por el gran aumento de ductilidad de la matriz asociado al borrado del envejecimiento físico.

### 5.3.3 Fractografía

A partir de la observación de la superficie de fractura de probetas DDENT post-mortem de los films de las matrices de PLA96 y *an*-PLA98, se buscó dilucidar los

mecanismos de deformación que promueven las partículas de o-MMT. De ese modo, se pretende explicar las observaciones respecto al papel de la arcilla cuando la matriz de PLA se encuentra envejecida o rejuvenecida.

Cabe destacar que las observaciones realizadas para los films del PLA96 son similares a las de los films del *an*-PLA98, por lo que la discusión se basará en el estudio realizado sobre los primeros. Los blancos también presentaron un comportamiento muy similar, por lo que sólo se discutirán las observaciones realizadas para el PLA96-B0.5.

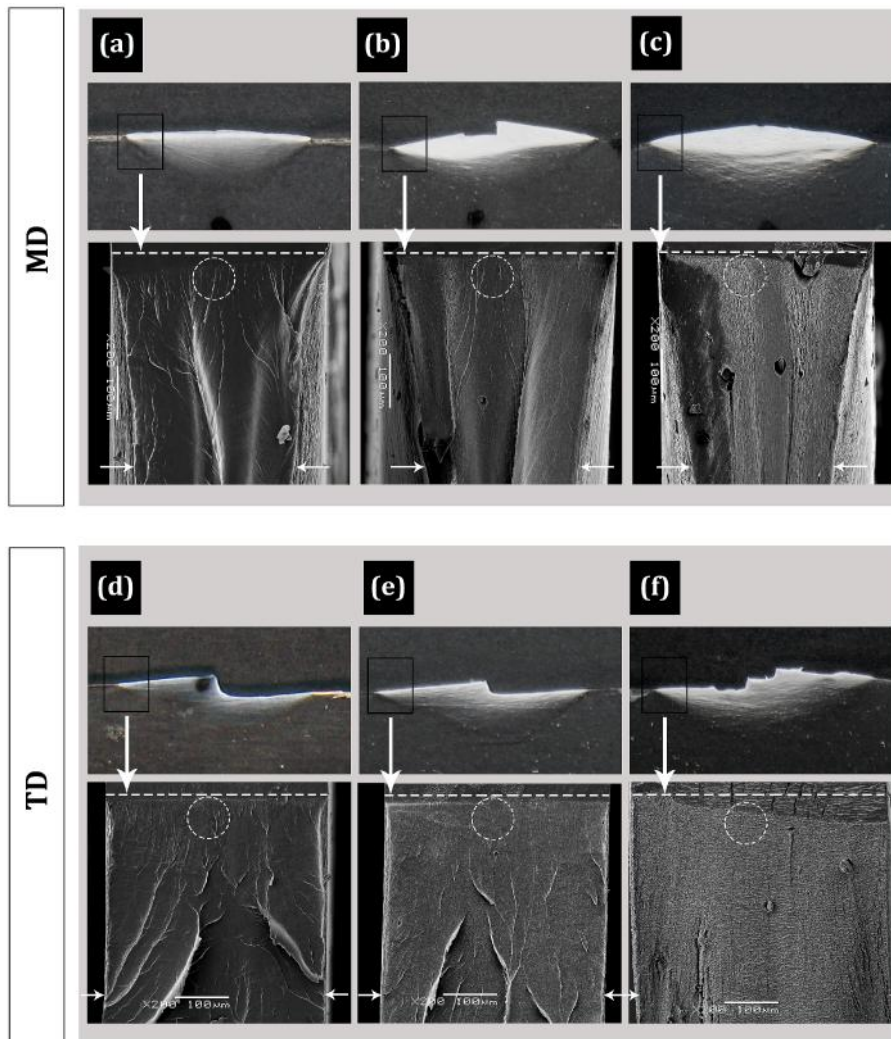
Finalmente, de forma análoga a como se realizó para el análisis de los parámetros de fractura, el estudio fractográfico se dividió entre los materiales envejecidos y los rejuvenecidos, tal y como se describe a continuación.

### **Materiales envejecidos**

En la figura 5.23 se muestran fotografías de probetas DDENT post-mortem del PLA96-B0.5, PLA96-C0.5 y PLA96-C2.5, junto con una micrografía SEM tomada en la zona próxima a la entalla. A partir de las micrografías SEM, de acuerdo con Pardoén y colaboradores [195], el porcentaje de reducción de espesor del ligamento se puede calcular según la siguiente expresión:

$$t_f = \left( \frac{t_o - t}{t_o} \right) \times 100 \quad (5.3)$$

donde  $t_o$  es el espesor promedio de la probeta DDENT (frente de entalla) y  $t$  es el espesor reducido del ligamento, obtenido después de la fractura de las probetas DDENT. Es necesario destacar que  $t$  fue medida en la zona donde el ligamento alcanzó una reducción de espesor constante, tal como se indica por las flechas en las micrografías SEM de la figura 5.23.



**Figura 5.23.** Fotografías de probetas DDENT post-mortem del PLA96-B0.5 (a) y (d), PLA96-C0.5 (b) y (e) y PLA96-C2.5 (c) y (f), ensayadas en las direcciones MD y TD respectivamente. El recuadro de color negro indica la zona de observación por SEM. En las micrografías de la superficie de fractura, la línea discontinua señala el frente de la entalla y las flechas blancas indican el espesor final del ligamento.

Como puede apreciarse en las figuras 5.23 (a) y 5.23 (d), correspondientes a las direcciones MD y TD respectivamente, la superficie de fractura de las probetas post-mortem del PLA96-B0.5 fue similar en ambas direcciones, presentando la topografía típica de una fractura frágil asociada a polímeros amorfos. Esto es, una superficie de fractura lisa y brillante que surge como consecuencia de la propagación de la grieta a través de las crazes, éstas últimas visibles en las probeta post-mortem.

No obstante, el porcentaje de reducción de espesor en la dirección MD fue del orden de un 25 % por tan sólo un 3% en TD. De ese modo, en los blancos

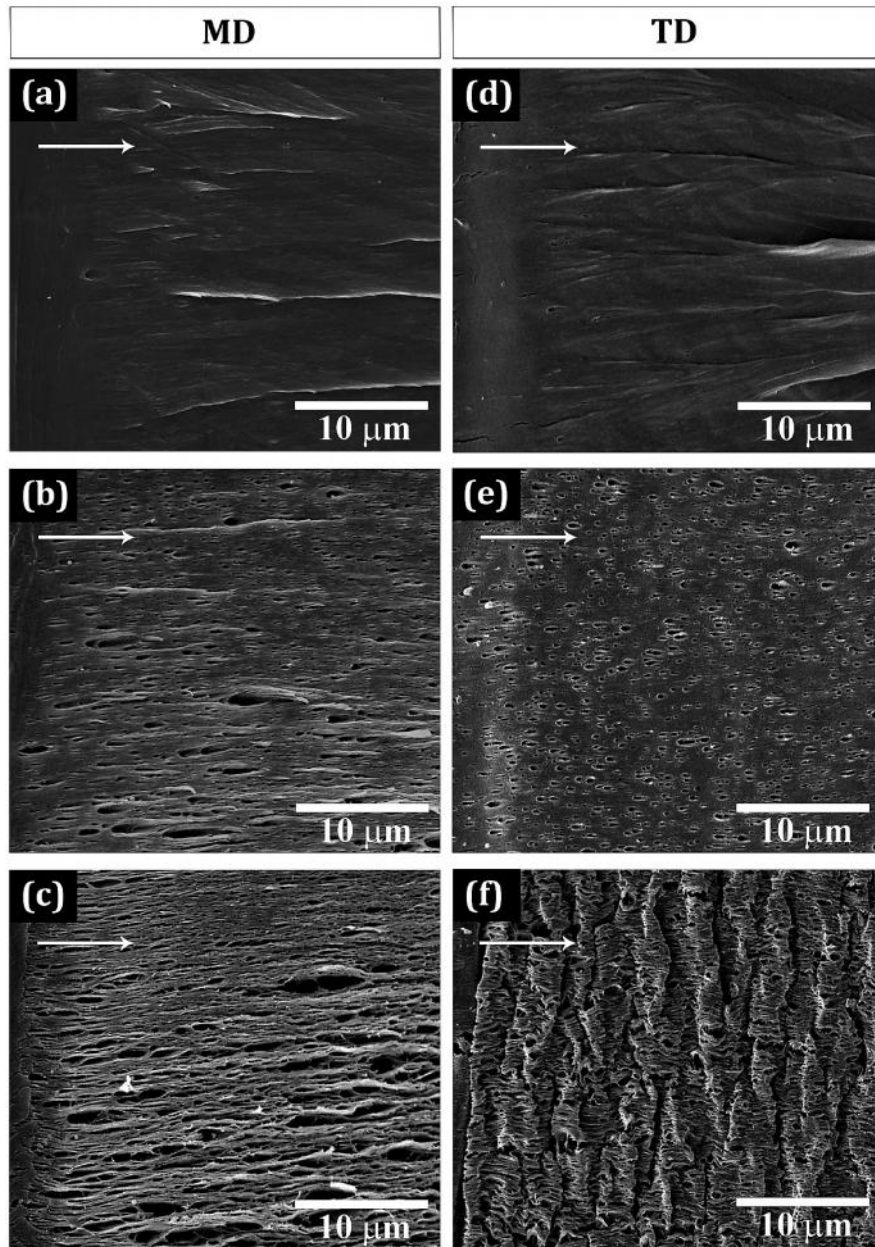
envejecidos estaría teniendo lugar un cierto flujo plástico, mayor en la dirección MD que en TD. Estas observaciones concuerdan con las tendencias observadas para los parámetros de fractura de los blancos envejecidos.

En la dirección MD, la adición de un 0.5 % de arcilla (Figura 5.23 (b)) provocó cambios apreciables, caracterizados por la aparición del fenómeno de emblanquecimiento por tensión, y por una pérdida de la iridiscencia característica de la fractura frágil. Así mismo, se encontró que estas variaciones se acentuaron con el incremento del contenido de o-MMT (Figura 5.23 (c)). En la dirección TD, estos cambios no fueron tan apreciables hasta que la concentración de arcilla alcanzó un 2.5 % en peso (Figura 5.23 (d)).

En la dirección MD, la estricción del ligamento fue mayor para los compuestos (45 y 53 % para el PLA96-C0.5 y PLA96-C2.5 respectivamente) que para los blancos (27 y 25 % para el PLA96-B0.5 y PLA96-B2.5 respectivamente), indicando un mayor grado de deformación plástica en los primeros respecto a los últimos.

En la dirección TD, en cambio, la estricción del ligamento fue similar para todos los materiales (del orden de un 3 %), y considerablemente menor que en la dirección MD. Esto explicaría las variaciones observadas para el término plástico en los compuestos, relacionadas con la influencia de la presencia de la arcilla y con la influencia de la orientación.

En la figura 5.24 se muestran micrografías SEM de la superficie de fractura del PLA96-B0.5, PLA96-C0.5 y PLA96-C2.5, tomadas a mayores aumentos. Estas micrografías corresponden a la zona próxima a la entalla, marcada con un círculo discontinuo en las superficies de fractura de la figura 5.23.



**Figura 5.24.** Micrografías SEM a mayores aumentos correspondientes a zona próxima a la entalla tomadas para el PLA96-B0.5 (a) y (d), PLA96-C0.5 (b) y (e) y PLA96-C2.5 (c) y (f), en dirección MD y TD respectivamente. La flecha de color blanco indica el sentido de propagación de la grieta.

El análisis de las micrografías de los compuestos (Figuras 5.24 (b), (c), (e)), reveló la existencia de cavidades que no están presentes en los blancos (Figura 5.24 (a) y 5.24 (b)), independientemente de la dirección de ensayo. No obstante, las características de las cavidades y de la superficie de fractura variaron en función de la dirección de ensayo.



En la dirección MD, las cavidades presentaron una forma aproximadamente circular, observándose que en la formación de crestas en la zona situada entre dichas cavidades, lo que originó una superficie de fractura de aspecto rugoso. Estas características se acentuaron con el incremento del contenido de o-MMT.

En la dirección TD, en cambio, las cavidades presentaron una forma ovalada y su tamaño fue menor que en la dirección MD. Además, el aspecto de la superficie de fractura fue diferente al de la dirección MD, pero también entre el PLA96-C0.5 y PLA96-C2.5. Con respecto a la dirección MD, en TD no se apreció la formación de crestas. Por su parte, el PLA96-C0.5 (Figura 5.23 (e)) presentó una superficie de fractura lisa, lo que contrasta con la del PLA96-C2.5 (Figura 5.23 (f)), el cual mostró una superficie de fractura ondulada y mucho más rugosa.

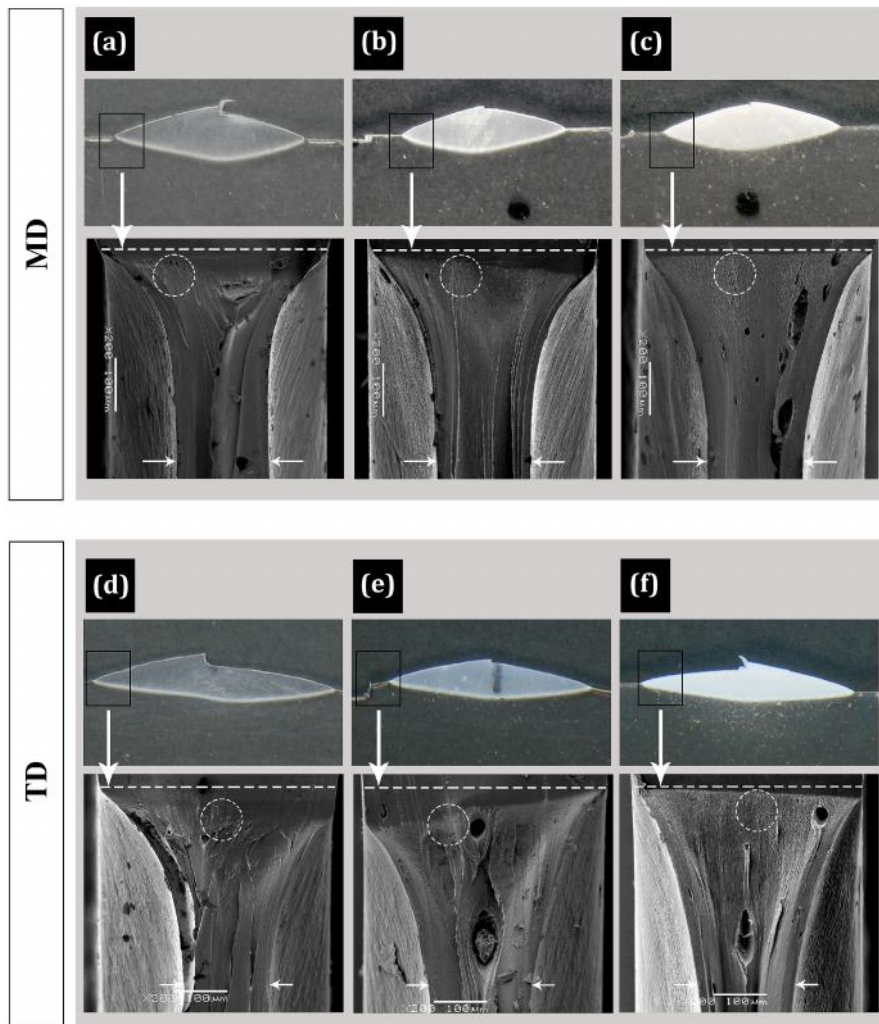
La existencia de cavidades demuestra que las partículas de arcilla se estarían despegando de la matriz de PLA, dando lugar al mecanismo de microcavitación múltiple. Este fenómeno ha sido observado por otros autores en sistemas poliméricos reforzados con nanopartículas [115, 174, 193, 196], en los que constituyó una importante vía de disipación de energía.

Por su parte, las crestas observadas en la superficie de fractura se deben a la deformación plástica de la matriz situada entre las partículas de arcilla, las cuales introducen discontinuidades en el flujo del material. La superficie de fractura lisa del PLA96-C0.5, ensayado en dirección TD, puede atribuirse a que la fractura propagó antes de que se alcanzara la cavitación múltiple. Sin embargo, un 2.5 % en peso de o-MMT parece ser suficiente para promover la cavitación múltiple en la dirección TD, evidenciado por la superficie de fractura ondulada que presentó el PLA96-C2.5 (Figura 5.24 (f)).

De ese modo, la fractografía confirma la hipótesis planteada en el apartado anterior de que el notable incremento de trabajo esencial específico de fractura de la matriz de PLA se debió a la introducción de mecanismos de disipación de energía, promovidos por la presencia de la o-MMT.

### Materiales rejuvenecidos

En la figura 5.25 se muestran fotografías de probetas DDENT post-mortem del PLA96-B0.5T, PLA96-C0.5T y PLA96-C2.5T, junto con una micrografía SEM tomada en la zona próxima a la entalla. El PLA96-B2.5T mostró un comportamiento similar al observado para el PLA96-B0.5T, por lo que no se incluyó. Así mismo, los rejuvenecidos de la matriz de *an*-PLA98 mostraron un comportamiento similar al de sus homólogos de la matriz de PLA96.



**Figura 5.25.** Fotografías de probetas DDENT post-mortem del PLA96-B0.5T (a) y (d), PLA96-C0.5T (b) y (e) y PLA96-C2.5T (c) y (f), ensayadas en las direcciones MD y TD respectivamente. El recuadro de color negro indica la zona de observación por SEM. En las micrografías de la superficie de fractura, la línea discontinua señala el frente de la entalla y las flechas blancas indican el espesor final del ligamento.

Las probetas post-mortem de los blancos, como ocurrió para el PLA96-B0.5T (figura 5.25 (a) y (d)), mostraron un comportamiento similar cuando fueron

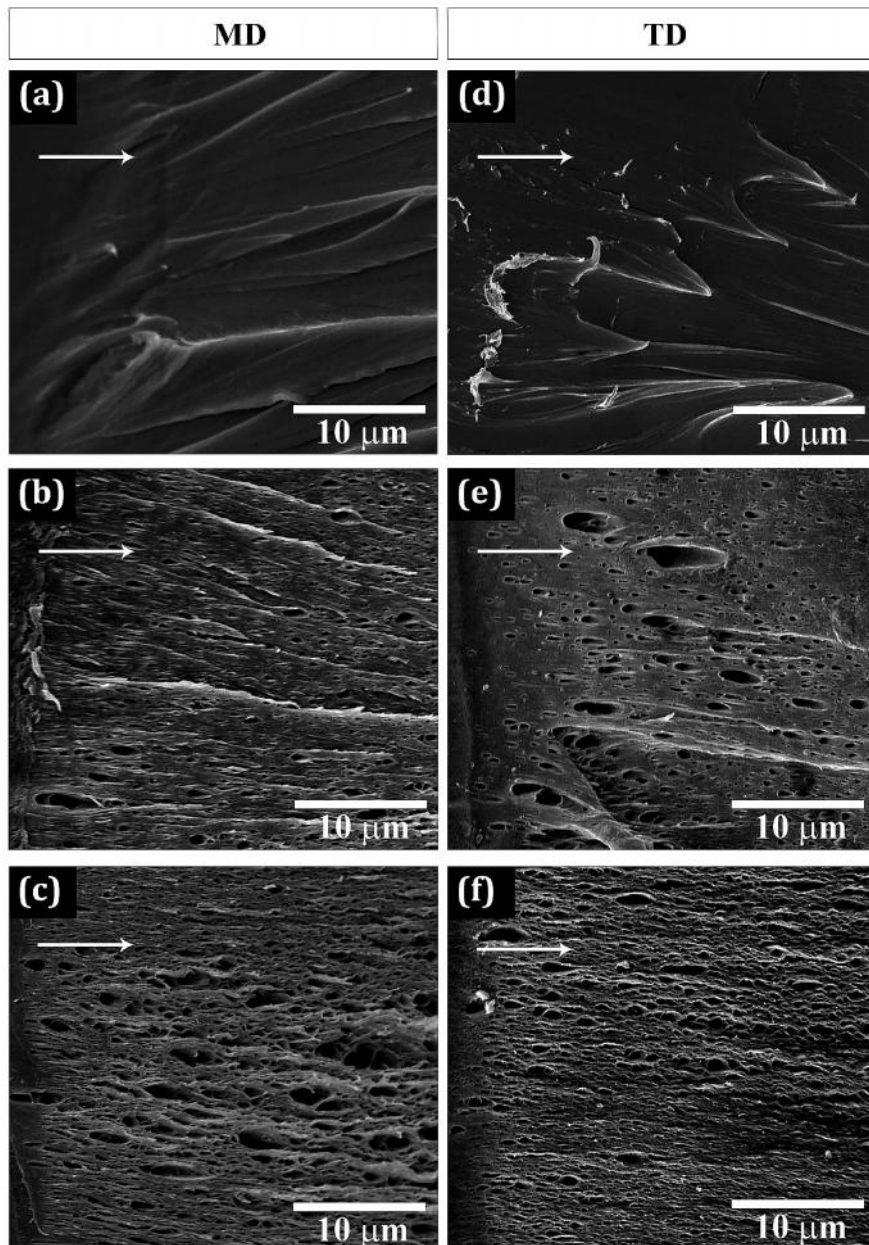
ensayados en dirección MD y TD. Los blancos presentaron una elevada ductilidad, evidenciada por el desarrollo de una zona plástica bien definida. Así mismo, se encontró una significativa estricción del ligamento, si bien ésta fue ligeramente superior en MD (~64 %) que en TD (~62%). Esto explica, el incremento observado en los parámetros de fractura ( $w_e$  y  $\beta w_p$ ) de los blancos rejuvenecidos respecto de los envejecidos (Tabla 5.8).

Los compuestos mostraron un comportamiento bastante similar al de los blancos, aunque con algunas diferencias. Así, se observó la aparición del fenómeno de emblanquecimiento por tensión, que se intensificó con el incremento del contenido de arcilla. Además, para una misma dirección de ensayo, la estricción del ligamento (del orden de un 60 % y un 58 % para la dirección MD y TD, respectivamente) fue ligeramente inferior al encontrado para sus respectivos blancos. Esto reafirma la hipótesis acerca de la restricción del flujo del PLA por parte de la o-MMT.

En la figura 5.26 se muestran micrografías SEM del PLA96-B0.5T, PLA96-C0.5T y PLA96-C2.5T, tomadas a mayores aumentos. Estas micrografías corresponden a la zona próxima a la entalla, marcada con un círculo discontinuo en las superficies de fractura de la figura 5.25.

La superficie de fractura de los blancos, como ocurrió para el PLA96-B0.5T (Figura 5.26 (a) y (b)), presentó un aspecto liso con un continuo flujo plástico y presencia de un cierto grado de fibrilación.

Por su parte, los compuestos desarrollaron una superficie de fractura rugosa con presencia de cavidades y crestas, similar a como ocurrió en los compuestos envejecidos. Esto demuestra que el mecanismo de microcavitación continua teniendo lugar en las muestras rejuvenecidas de los compuestos.



**Figura 5.26.** Micrografías SEM a mayores aumentos correspondientes a zona de frente de grieta en dirección MD y TD para: (a) y (b) PLA96-B0.5T, (c) y (d) PLA96-C0.5T y (d) y (e) PLA96-C2.5T. La flecha de color blanco indica el sentido de propagación de la grieta.

De acuerdo con Arakawa y Takahashi [197], existe una relación lineal entre la rugosidad de la superficie de fractura y la contribución que aporta un refuerzo a la tenacidad de la matriz. Como puede apreciarse en la figura 5.26, las diferencias en la rugosidad de la superficie de fractura entre los compuestos y sus correspondientes blancos rejuvenecidos no son tan acusadas como cuando éstos se encuentran envejecidos (Figura 5.24).

De ese modo, se puede concluir que el incremento observado en los parámetros a fractura ( $w_e$  y  $Sw_p$ ) de los films rejuvenecidos puede atribuirse fundamentalmente al notable incremento de la ductilidad del PLA, producido por el tratamiento de rejuvenecimiento y no a la presencia de la o-MMT.

## **5.4 Termoconformado**

De forma similar a como se procedió con los films de PLA obtenidos mediante extrusión monohusillo, se ha desarrollado una simulación del proceso de termoconformado utilizando los films de la matriz de PLA96 y *an*-PLA98. Además, para controlar el posible efecto del procesado, en la simulación también se incluyeron a los films sin arcilla. El estudio contó con dos etapas:

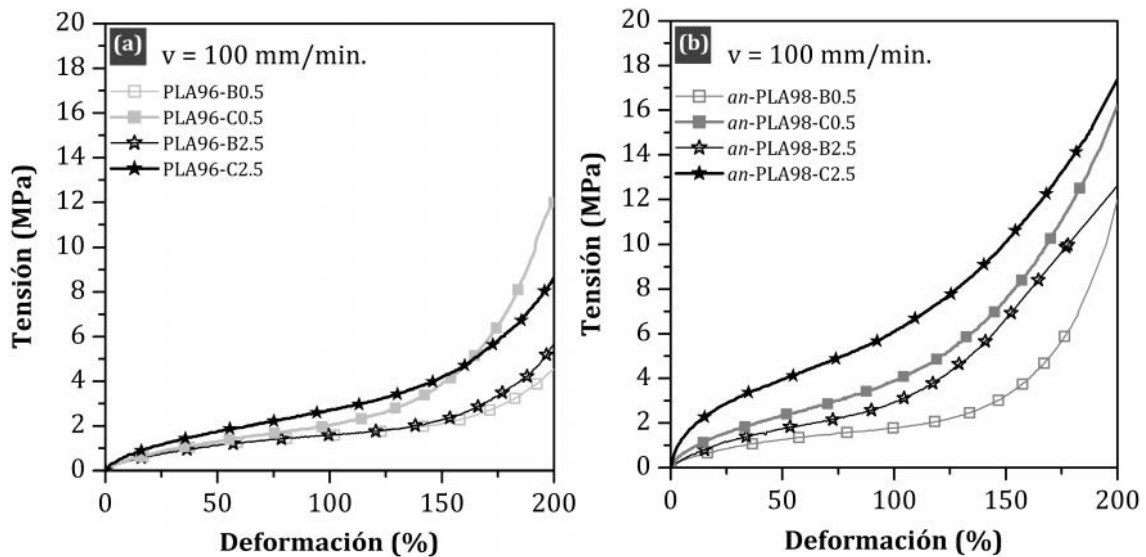
- 1) Ensayos de tracción uniaxial desarrollados a la temperatura de 70 °C y diferentes velocidades de separación de mordazas y,
- 2) Caracterización de films de compuestos y de sus respectivos blancos orientados uniaxialmente

### **5.4.1 Comportamiento mecánico a elevada temperatura y diferentes velocidades de deformación**

Es importante destacar que los ensayos de tracción uniaxial a elevada temperatura y diferentes velocidades de deformación se detuvieron cuando la deformación alcanzó un 200 %. Las probetas, después de los ensayos de tracción, se utilizaron para la posterior caracterización térmica.

#### **Efecto del contenido de arcilla en el comportamiento mecánico a elevada temperatura**

Las curvas tensión-deformación ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) para los films de la matriz de PLA96 ensayados a 70 °C y 100 mm/min. se muestran en la figura 5.27 (a). Destaca el hecho de que en ningún caso, se llegó a rotura total de las probetas.



**Figura 5.27.** Curvas tensión-deformación obtenidas a partir de ensayos de tracción uniaxial a 70 °C y 100 mm/min. de los films de compuestos y sus respectivos blancos para la matriz de PLA96(a) y *an*-PLA98 (b).

Los blancos mostraron un comportamiento similar entre ellos, caracterizado por una deformación gradual sin presencia de un área de cedencia localizada bien definida. Seguidamente, cuando se alcanzaron deformaciones de entre 130-150 %, las curvas mostraron un fenómeno de endurecimiento por deformación relacionado con procesos de orientación y posible cristalización inducida por deformación [107, 198].

El efecto de la arcilla se pudo constatar a través de la comparación de la curva  $\sigma$ - $\epsilon$  obtenida para cada compuesto con la de su correspondiente blanco. Como puede apreciarse en la Figura 5.27 (a), la pendiente de la zona elástica de las curvas fue mayor en los compuestos que en los blancos. Así mismo, una vez sobrepasado el punto de cedencia, la tensión necesaria para deformar las probetas fue mayor en los compuestos que en sus respectivos blancos, observándose un incremento de la misma con el aumento del contenido de arcilla. De ese modo, la adición de la arcilla provocó un incremento de la rigidez y de la resistencia a la deformación, lo que se puede adjudicar a la oposición que ejercen las partículas de arcilla al flujo de la matriz. Sin embargo, la elevada relajación molecular que presentan las cadenas de PLA a 70 °C ( $T_g + 10$  °C), es suficiente para permitir alcanzar elevados valores de deformación.

Para los films de la matriz de *an*-PLA98 (Figura 5.27 (b)), de forma general, se observó un comportamiento similar al encontrado para los films del PLA96. No obstante, en este caso el fenómeno de endurecimiento por deformación se manifestó a menores valores de deformación. Así mismo, el incremento de la rigidez y de la resistencia a la deformación observado en los compuestos de la matriz de *an*-PLA98 fue mayor que para los de la matriz de PLA96.

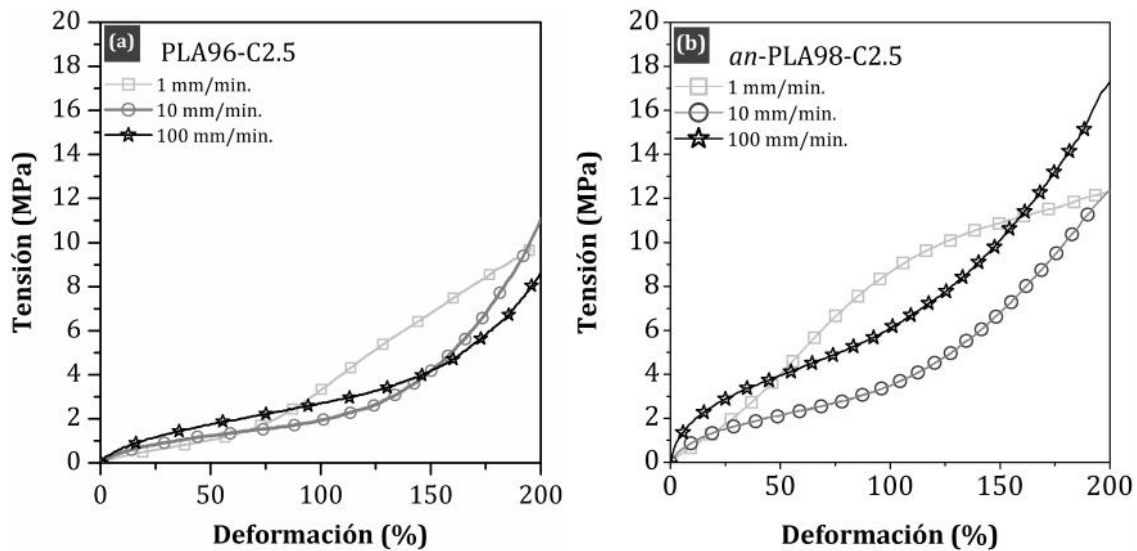
Esta variación con respecto a la matriz de PLA96 puede atribuirse al mayor grado de cristalinidad presente en los films del *an*-PLA98, que fue determinado mediante DSC. Las cristalitas actúan como punto de anclaje restringiendo la deformación de las cadenas amorfas lo que, sumado al efecto reforzante de la arcilla, explicaría los mayores valores de rigidez y de resistencia a la deformación observados para las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  de los compuestos del *an*-PLA98.

Estos resultados demuestran que la arcilla, si bien limita la deformación plástica del PLA, no produce una disminución dramática de la ductilidad a temperaturas por encima de  $T_g$ . De ese modo, los altos valores de ductilidad obtenidos en los compuestos indican que es perfectamente factible obtener piezas mediante un proceso de termoconformado empleando films de PLA reforzado con o-MMT en ambos grados.

### **Efecto de la velocidad de deformación en el comportamiento mecánico de los films a elevada temperatura.**

Para evaluar el efecto de la velocidad de deformación sobre el comportamiento mecánico de los films a elevada temperatura se llevaron a cabo ensayos de tracción uniaxial. Los ensayos de tracción uniaxial se realizaron a 70 °C empleando tres velocidades de separación de mordazas diferentes, que fueron 1, 10 y 100 mm/min., correspondientes a velocidades de deformación iniciales de 0.00031, 0.0032 y 0.033 s<sup>-1</sup> respectivamente.

A modo de ejemplo, en la figura 5.28 (a) se muestran las curvas tensión-deformación ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) para el PLA96-C2.5. El resto de los films de la matriz de PLA96 mostró un comportamiento similar a éste.



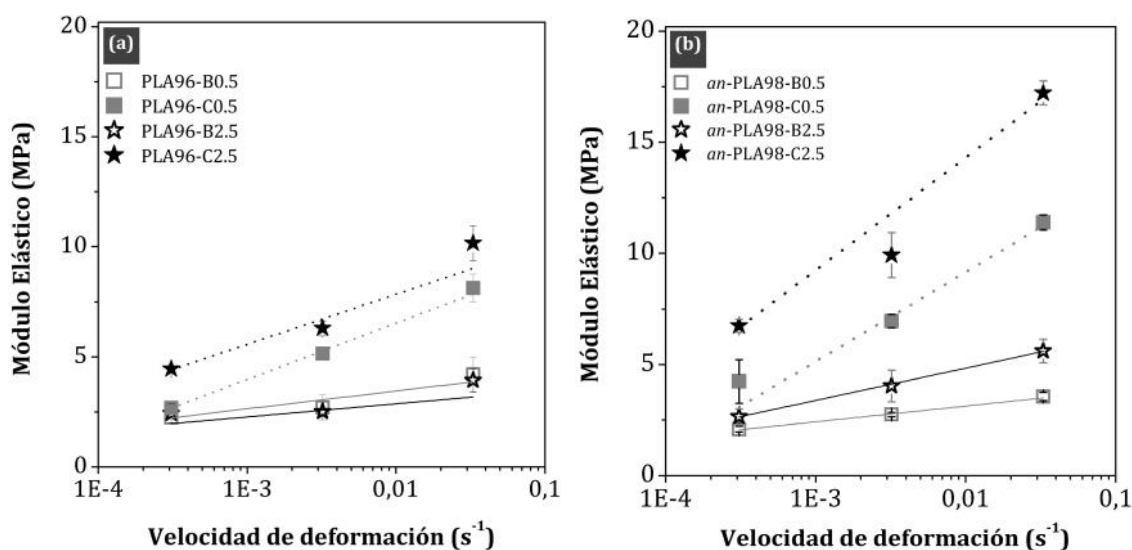
**Figura 5.28.** Efecto de la velocidad de deformación en las curvas tensión-deformación para PLA96-C2.5 (a) y *an*-PLA98-C2.5 (b).

Los films de la matriz de PLA96, para las tres velocidades de separación de mordazas, experimentaron endurecimiento por deformación, tal y como puede apreciarse para el PLA96-C2.5 (Figura 5.28 (a)). Excepto para la velocidad de separación de mordazas de 1 mm/min., el endurecimiento por deformación tendió a aparecer a menores valores de deformación al pasar de 10 mm/min. a 100 mm/min. A 1 mm/min. el endurecimiento por deformación comenzó a un valor de deformación inferior al observado para la otras dos velocidades de sollicitación ensayadas.

Cabe recordar que a 1 mm/min. el ensayo dura aproximadamente unos 80 minutos, lo que equivale a realizar un recocido térmico, pudiendo ocurrir la cristalización del material. De ese modo, a esta velocidad el comportamiento no es comparable al de las restantes velocidades ya que el material ha experimentado un cambio en su estructura [199]. Este comportamiento también se puede apreciar en las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  de los films de la matriz de PLA98, como en el caso del *an*-PLA98-C2.5 que se muestra en la Figura 5.28 (b).

A partir de la curvas tensión-deformación se determinaron los valores del módulo elástico ( $E$ ) y de la tensión de cedencia ( $\sigma_y$ ) para todos los materiales ensayados. La variación de  $E$  en función de la velocidad de deformación para los films de las matrices de PLA96 y *an*-PLA98 se muestra en las figuras 5.29 (a) y 5.29 (b).



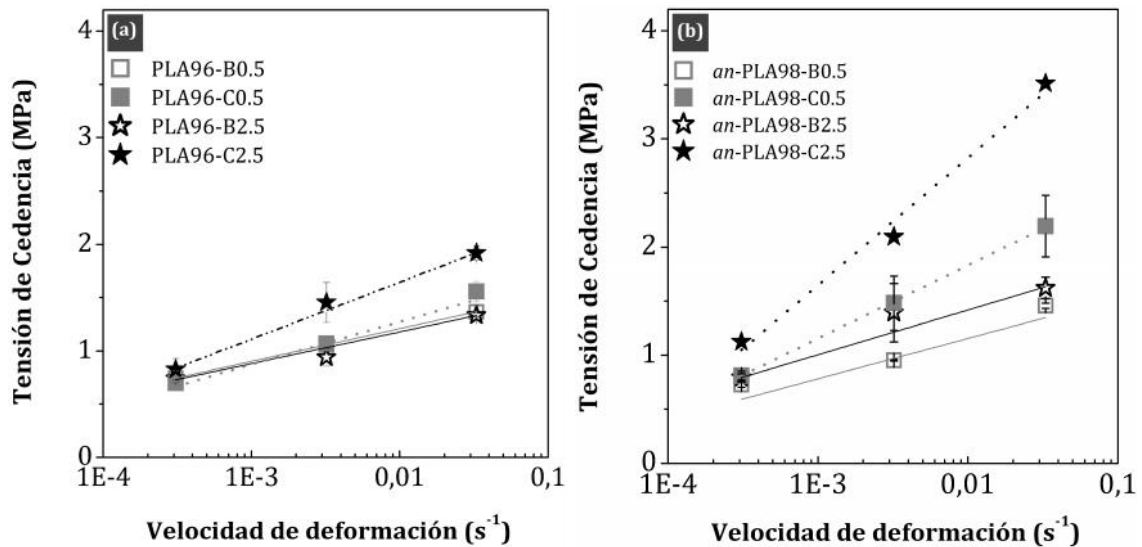


**Figura 5.29.** Efecto de la velocidad de deformación en el módulo elástico ( $E$ ) para los films de las matrices de PLA96(a) y *an*-PLA98(b). Las líneas representan el mejor ajuste posible mediante el método de mínimos cuadrados.

Como puede apreciarse en la figura 5.29, la adición de la arcilla provocó un aumento del módulo elástico ( $E$ ) de los films. Además, se puede apreciar que en todos los casos parece haber una relación lineal entre el incremento de  $E$  con el logaritmo de la velocidad de deformación. Sin embargo, la pendiente de incremento de  $E$  fue mayor en los compuestos que en los blancos. Por tanto, parece que existe una relación entre el efecto reforzante de la arcilla y la velocidad de deformación.

Aunque en los compuestos de la matriz de *an*-PLA98 (Figura 5.29 (b)), la adición de la arcilla provocó un efecto similar al observado para los compuestos del PLA96, para una misma velocidad de deformación, los compuestos del *an*-PLA98 presentaron valores de módulo superiores. Este comportamiento sugiere la existencia de un posible efecto sinérgico entre la arcilla y el grado de cristalinidad ( $X_c$ ).

Por lo que respecta a la variación de la tensión de cedencia ( $\sigma_y$ ) para los films de las matrices de PLA96 y *an*-PLA98, ésta se muestra en las figuras 5.30 (a) y 5.30 (b) respectivamente.



**Figura 5.30.** Efecto de la velocidad de deformación en la tensión de cedencia ( $\sigma_y$ ) para los films de las matrices de PLA96(a) y *an*-PLA98 (b). Las líneas representan el mejor ajuste posible mediante el método de mínimos cuadrados.

De forma general, el efecto de la arcilla sobre  $\sigma_y$  no fue tan marcado como ocurrió para el módulo elástico. Así, para la matriz de PLA96 (Figura 5.29 (a)) sólo se apreciaron variaciones significativas en  $\sigma_y$  cuando el PLA96-C2.5 fue ensayado a velocidades de separación de mordazas de 10 mm/min. o superiores. A la temperatura de 70 °C, las cadenas poliméricas del PLA presentan una elevada movilidad, necesitándose muy bajos niveles de esfuerzo para establecer el flujo plástico del material, como puede comprobarse en las curvas  $\dot{\epsilon}$ - $\epsilon$  de los blancos (Figura 5.27 (a)). De ese modo, para conseguir restringir la movilidad de las cadenas y, con ello, elevar la tensión necesaria para iniciar la deformación plástica se requiere un elevado contenido de arcilla.

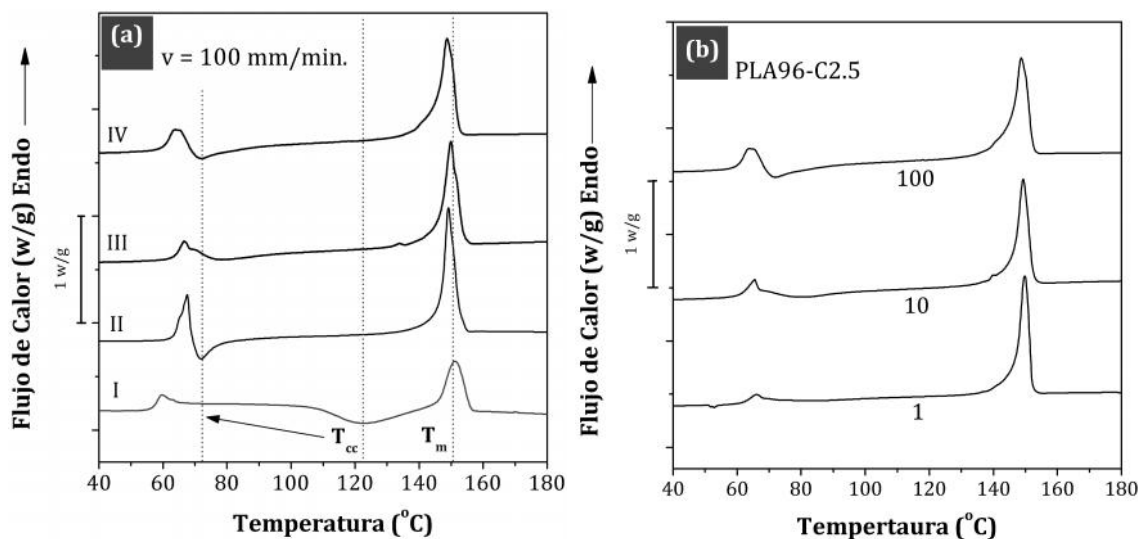
También se puede apreciar en la Figura 5.30 una tendencia lineal de  $\sigma_y$  con el logaritmo de la velocidad de deformación, como en el caso de  $E$ . Del mismo modo, la pendiente de incremento de  $\sigma_y$  fue mayor en los compuestos que en los blancos. De forma similar a como ocurrió con  $E$ , los valores de  $\sigma_y$  de los compuestos de *an*-PLA98 fueron superiores que los de sus homólogos del PLA96.

De lo visto hasta aquí, se puede concluir que la presencia de la arcilla modificó el comportamiento mecánico de las dos matrices de PLA a elevada temperatura.

## Efecto de la arcilla y de la velocidad de deformación en el comportamiento térmico y en la estructura cristalina

Para determinar las posibles diferencias en la estructura cristalina inducidas durante los ensayos de tracción a 70 °C, se realizó una caracterización térmica de la zona deformada de las probetas post-mortem (ver Figura 3.8 (c)) mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La Figura 5.31 (a) muestra los termogramas correspondientes a los primeros calentamientos de las probetas post-mortem del PLA96-B0.5, PLA96-C0.5 y PLA96-C2.5 (ensayadas a 70 °C , 100 mm/min. y  $\epsilon = 200$  %.) El termograma correspondiente a la probeta post-mortem del PLA96-B2.5 fue similar al obtenido para el PLA96-B0.5, por lo que no se muestra. Con fines comparativos, además, se incluye el termograma correspondiente al primer calentamiento del PLA96-B0.5 antes de ser ensayado, en adelante considerado como film de partida.



**Figura 5.31.** (a) Termogramas correspondientes a los primeros calentamientos para (I) el film de partida del PLA96-B0.5 y para las probetas post-mortem del (II) PLA96-B0.5, (III) PLA96-C0.5 y (IV) PLA96-C2.5. (b) Efecto de la velocidad de separación de mordazas.

Al analizar los termogramas obtenidos para el PLA96-B0.5 antes (curva I, Figura 5.31 (a)) y después del estirado (curva II, Figura 5.31 (a)), se encontró que el estirado provocó un desplazamiento del pico exotérmico correspondiente a la cristalización en frío hacia valores de temperatura situadas justo por encima de la  $T_g$ , indicado con una flecha en la figura 5.31 (a). Esta variación puede atribuirse a

que durante el estirado del PLA96-B0.5 a 70 °C, las cadenas se orientaron dando lugar a la formación de una fase mesomórfica [108]. Durante un subsiguiente calentamiento, una vez que las cadenas orientadas adquieren suficiente movilidad experimentan una rápida reorganización pasando del estado metaestable en que se encuentran al estado cristalino, lo que da lugar al pico exotérmico situado aproximadamente a 72 °C, posterior a la señal de  $T_g$ .

Por su parte, al comparar los termogramas de las probetas post-mortem (curvas II, III y IV respectivamente, en la Figura 5.31 (a)), no se apreciaron diferencias significativas. Esto estaría indicando que en los compuestos también se ha generado la fase mesomórfica, deduciéndose de este modo que la arcilla no interviene en la estructura generada durante el estiramiento.

La influencia de la velocidad de deformación se evaluó a partir de los termogramas obtenidos del primer calentamiento de las probetas post-mortem, como los mostrados en la figura 5.31 (b) para el PLA96-C2.5. A medida que se incrementó la velocidad de ensayo de 10 a 100 mm/min., la temperatura correspondiente al máximo del pico exotérmico post  $T_g$  se desplazó hacia menores temperaturas, llegando hasta los 72 °C en la muestra ensayada a 100 mm/min. En el caso de las probetas estiradas a 1 mm/min., el pico correspondiente a la reorganización de la fase mesomórfica fue mucho menor que en los otros dos casos, lo que puede atribuirse a que estas muestras habría recristalizado durante el ensayo [169].

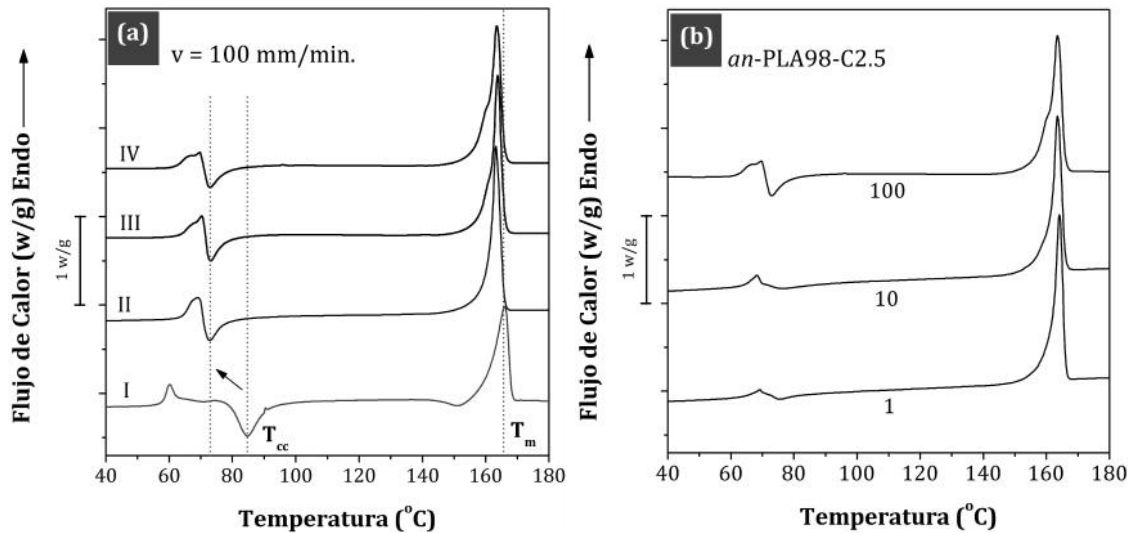
Las propiedades térmicas determinadas para todos los materiales de la matriz PLA96, estirados a 70 °C y diferentes velocidades de separación de mordazas, se muestran de forma resumida en la tabla 5.9.

**Tabla 5.9.** Las propiedades térmicas determinadas para todos los materiales de la matriz PLA96, estirados a 70 °C y diferentes velocidades de separación de mordazas.

Material		Propiedades térmicas						
Muestra	v (mm/min.)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔH <sub>rel</sub> (J/g)	T <sub>cc</sub> (°C)	ΔH <sub>cc</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
PLA96-B0.5	1	62	1.18	87	3.4	151	28.4	26.9
	10	63	1.25	80	10.2	150	35.4	27.0
	100	61	5.89	72	10.5	149	34.8	26.1
PLA96-B2.5	1	59	0.57	87	3.4	150	30.6	29.2
	10	65	2.08	80	6.3	150	31.2	26.8
	100	60	5.22	72	9.1	149	33.7	26.4
PLA96-C0.5	1	59	0.83	88	3.5	151	30.4	29.0
	10	65	2.84	79	5.9	150	33.3	29.6
	100	63	5.54	72	11.2	149	34.7	25.4
PLA96-C2.5	1	64	0.28	85	3.5	150	30.2	29.2
	10	63	1.20	80	7.3	149	30.5	25.4
	100	61	4.21	72	9.8	149	34.2	26.7

A partir de los resultados obtenidos, puede afirmarse que el estirado, independientemente de la velocidad de deformación, promueve un aparente incremento de  $X_c$ . Este aparente incremento en  $X_c$ , de acuerdo a los datos mostrados en la tabla 5.8, en todos los casos fue del orden de un 27 %, lo que confirma la hipótesis de que la arcilla no afecta al desarrollo de la estructura cristalina durante el proceso de orientación.

En el caso de la matriz de *an*-PLA98, para evaluar los efectos que producen la arcilla y la velocidad de deformación, se procedió de forma similar a como se hizo para la matriz de PLA96. La Figura 5.32 (a) muestra los termogramas correspondientes a los primeros calentamientos de las probetas post-mortem del *an*-PLA98-B0.5, *an*-PLA98-C0.5 y *an*-PLA98-C2.5, ensayadas a 70 °C y 100 mm/min. hasta un 200 %. Con fines comparativos, además, se incluyó el termograma correspondiente al primer calentamiento del *an*-PLA98-B0.5 antes de ser ensayado.



**Figura 5.32.** (a) Termogramas correspondientes a los primeros calentamientos para (I) el film de partida del *an*-PLA98-B0.5 y para las probetas post-morten del (II) *an*-PLA98-B0.5, (III) *an*-PLA98-C0.5 y (IV) *an*-PLA98-C2.5. (b) Efecto de la velocidad de separación de mordazas.

El proceso de estirado provocó que el pico de cristalización en frío del *an*-PLA98-B0.5 (curva II, Figura 5.32 (a)) se desplazara a temperaturas situadas justo por encima de la  $T_g$ , indicando la presencia de la fase mesomórfica. La adición de la arcilla (curvas III y IV, Figura 5.32 (a)), de forma similar a como ocurrió para la matriz de PLA96, no provocó ningún cambio significativo en el comportamiento térmico de las muestras estiradas. Respecto al efecto de la velocidad de deformación (Figura 5.32 (b)), se observó una tendencia similar a la encontrada para los films de la matriz de PLA96 (Figura 5.31 (b)).

Las propiedades térmicas determinadas para todos los materiales de la matriz de *an*-PLA98, estirados a 70 °C y diferentes velocidades de separación de mordazas, se muestran de forma resumida en la tabla 5.10.

**Tabla 5.10.** Las propiedades térmicas determinadas para todos los materiales de la matriz *an*-PLA98, estirados a 70 °C y diferentes velocidades de separación de mordazas.

Material		Propiedades térmicas						
Muestra	v (mm/min.)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔH <sub>rel</sub> (J/g)	T <sub>cc</sub> (°C)	ΔH <sub>cc</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
<i>an</i> -PLA98-B0.5	1	59	0.39	86	3.4	165	44.2	43.9
	10	65	1.41	77	4.9	164	44.4	42.5
	100	65	4.41	73	8.1	163	44.6	39.2
<i>an</i> -PLA98-B2.5	1	61	-	77	2.9	165	42.3	42.4
	10	65	1.34	72	6.7	164	43.9	40.0
	100	65	4.54	72	9.0	163	44.0	37.6
<i>an</i> -PLA98-C0.5	1	67	-	76	6.1	164	44.8	41.7
	10	66	1.23	77	5.0	164	42.9	40.9
	100	65	4.74	73	10.8	164	43.9	35.7
<i>an</i> -PLA98-C2.5	1	66	-	76	4.5	164	44.7	44.0
	10	66	1.67	77	6.2	164	44.9	42.3
	100	64	4.93	73	10.2	163	46.5	39.7

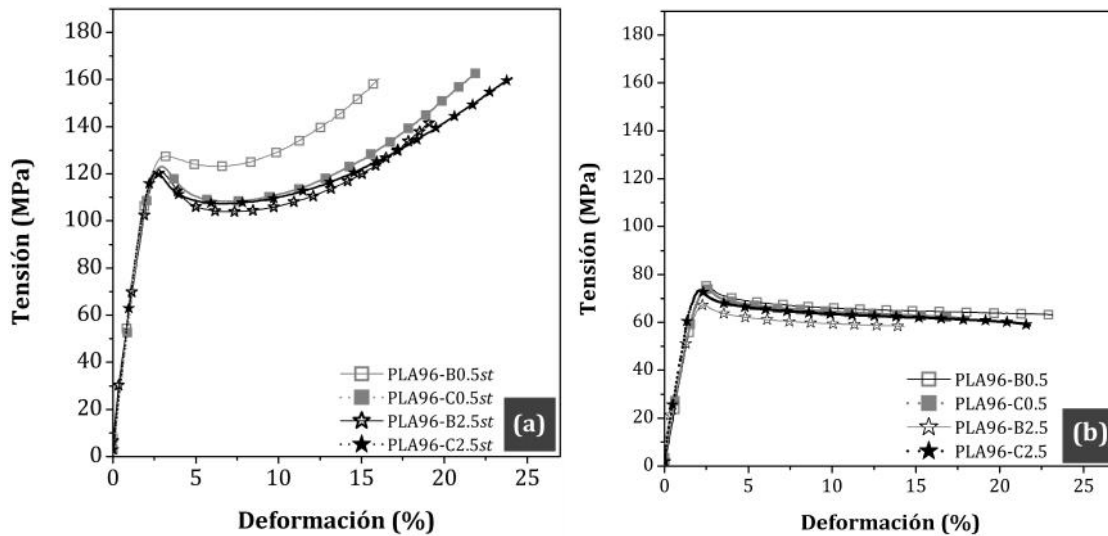
Nuevamente, los resultados obtenidos permiten afirmar que el estirado, independientemente de la velocidad de deformación, promovió un aparente incremento de  $X_c$ . De acuerdo a los datos mostrados en la tabla 5.10, este aparente incremento en  $X_c$  fue del orden de un  $40 \pm 3$  %, lo que reafirma la hipótesis de que la arcilla no afecta al desarrollo de la estructura cristalina durante el proceso de orientación. Además, se encontró que el incremento de cristalinidad aparente para los films del PLA98 fue aproximadamente un 48 % superior al de los films del PLA96.

#### 5.4.2 Comportamiento mecánico de los films orientados uniaxialmente

La orientación de los films se realizó empleando condiciones de temperatura, velocidad de separación de mordazas y deformación máxima similares a las utilizadas en los films de PLA obtenidos por extrusión monohusillo (70 °C, 100 mm/min. y 200 % respectivamente), descritos en el capítulo 4. En este caso, el enfriamiento se realizó por ventilación con aire sin retirar la tensión. Las muestras de films orientadas se utilizaron para preparar probetas para la caracterización mecánica y térmico-dinamomecánica (DMTA) (descrito en la sección 3.3.2). Cabe recordar que en adelante se adicionarán las letras “*st*” a la nomenclatura de los films (sección 3.3.3) para hacer referencia a los materiales orientados.

### Influencia de la orientación en el comportamiento mecánico de los films

Las curvas tensión-deformación ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) obtenidas para los materiales orientados de la matriz de PLA96 se muestran en la Figura 5.33 (a). Con fines comparativos, en dicha figura se han incluido las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  para los films de partida de cada material, ensayados en la dirección MD empleando las mismas condiciones de ensayo que para los films orientados (Figura 5.33 (b)).



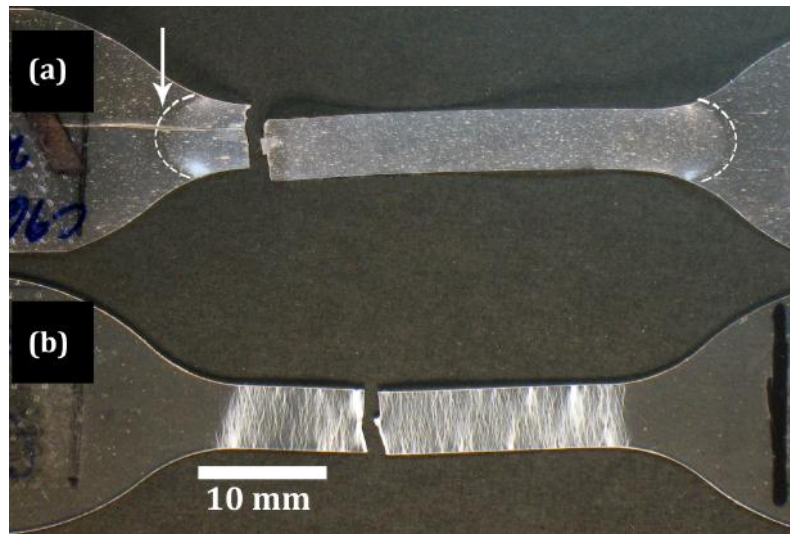
**Figura 5.33.** Curvas tensión-deformación obtenidas para (a) los films orientados y (b) los films de partida de la matriz de PLA96, ensayados a  $22 \pm 1$  °C y 10 mm/min.

Se encontró que los materiales orientados son más rígidos y presentan la cedencia a valores de tensión mayores que sus correspondientes films de partida. Así mismo, a deformaciones de alrededor de un 10 %, los materiales orientados mostraron un fenómeno de endurecimiento por deformación que no está presente en los films de partida. Finalmente, la rotura de las probetas ocurrió a valores de tensión mayores para los materiales orientados que para los films de partida.

En la Figura 5.34, a modo de ejemplo, se muestran probetas post-mortem del PLA96-C2.5st y del PLA96-C2.5. Los materiales orientados, como ocurre con el PLA96-C2.5st (Figura 5.34 (a)), experimentaron cedencia con formación de cuello localizado. Esto contrasta drásticamente con el comportamiento observado para los films de partida, PLA96-C2.5 (Figura 5.34 (b)), en los que la cedencia ocurrió sin formación de cuello y con presencia de crazes. Por tanto, parece que la

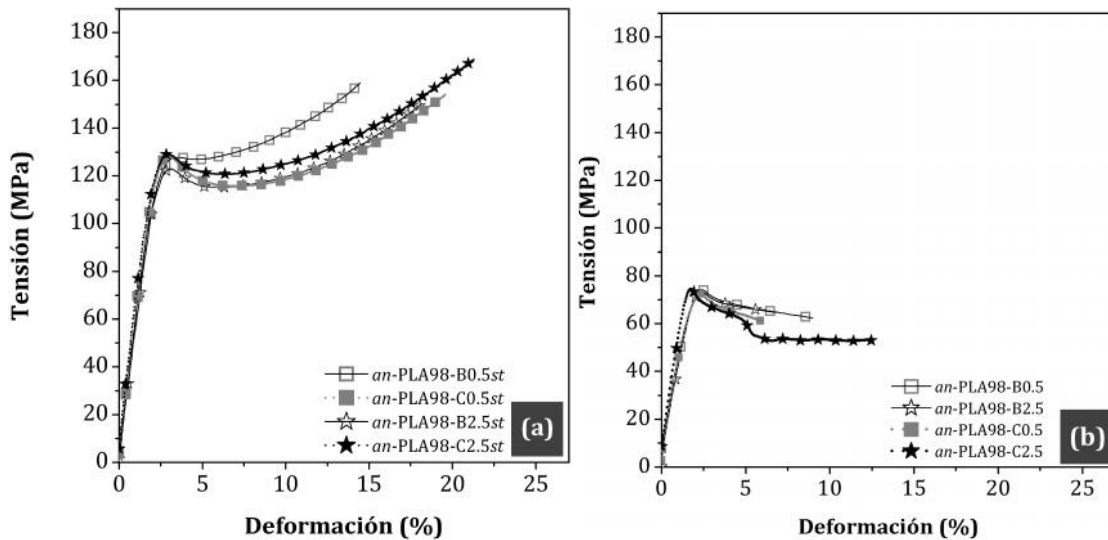


orientación inhibe los procesos que promueven el *crazing*, lo que a su vez permite que se desarrollen mecanismos de cedencia por cizalladura.

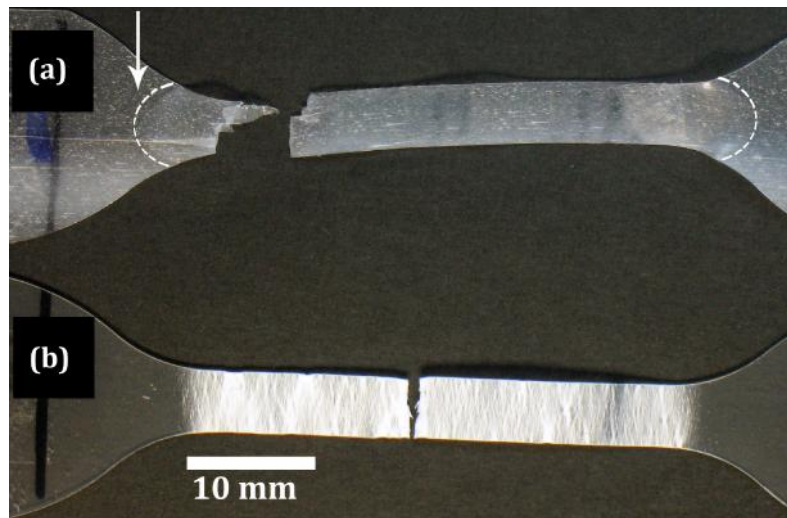


**Figura 5.34.** Probetas de tracción post-mortem de (a) PLA96-C2.5st y (b) PLA96-C2.5. La flecha de color blanco indica la zona donde se frenó la propagación del cuello, instantes antes de que ocurriera la rotura de la probeta.

Al comparar las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  obtenidas para los materiales orientados de la matriz de de *an*-PLA98 (Figura 5.35 (a)) respecto de las de sus films de partida (Figura 5.35 (b)), se encontró una tendencia similar a la observada para los films de la matriz de PLA96. En la figura 5.36 se muestran probetas de tracción post-mortem del *an*-PLA98-C2.5st y *an*-PLA98-C2.5. Se puede apreciar que, en la primera, el micromecanismo de deformación dominante fue la cedencia por cizalladura, mientras que en la segunda fue el *crazing*. Estas observaciones reafirman la anterior hipótesis acerca de la inhibición del *crazing* por parte de la orientación, lo que explicaría el cambio en el comportamiento mecánico de los films de PLA.



**Figura 5.35.** Curvas tensión-deformación obtenidas para (a) los films orientados y (b) los films de partida de la matriz de *an-PLA98*, ensayados a  $22 \pm 1$  °C y 10 mm/min.



**Figura 5.36.** Probetas de tracción post-mortem de (a) *an-PLA98-C2.5st* y (b) *an-PLA98-C2.5*. La flecha de color blanco indica la zona donde se frenó la propagación del cuello, justo antes de que ocurriera la rotura de la probeta.

Las propiedades mecánicas se determinaron a partir de las curvas tensión-deformación, similares a las mostradas en las figuras 5.33 (a) y 5.35 (a), para todos los materiales orientados. En la tabla 5.11 se muestra un resumen de los valores encontrados de módulo elástico ( $E$ ), los parámetros de cedencia (tensión ( $\sigma_y$ ) y deformación ( $\epsilon_y$ )), y la deformación a rotura ( $\epsilon_b$ ).

**Tabla 5.11.** Propiedades mecánicas de los materiales orientados para las matrices de PLA96 y *an*-PLA98.

<b>Materiales</b>	<b><math>E</math> (GPa)</b>	<b><math>\sigma_y</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_y</math> (%)</b>	<b><math>\sigma_b</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%)</b>
Matriz de PLA96					
PLA96-B0.5 $st$	5.3±0.1	126.6±0.9	3.2±0.1	153.1±2.0	16±1
PLA96-B2.5 $st$	5.2±0.1	121.1±0.6	3.0±0.07	149.4±5.5	19±1
PLA96-C0.5 $st$	5.8±0.2	123.8±0.6	2.9±0.1	156.4±3.7	20±1
PLA96-C2.5 $st$	6.1±0.03	120.0±2.3	2.6±0.01	159.7±1.6	26±2
Matriz de <i>an</i> -PLA98					
<i>an</i> -PLA98-B0.5 $st$	5.9±0.2	128.0±0.2	3.3±0.1	153.5±5.2	16±1
<i>an</i> -PLA98-B2.5 $st$	5.8±0.1	122.2±0.8	3.1±0.1	150.9±3.8	19±2
<i>an</i> -PLA98-C0.5 $st$	6.1±0.03	127.1±1.4	2.9±0.1	156.1±5.7	20±1
<i>an</i> -PLA98-C2.5 $st$	6.5±0.1	129.0±2.6	2.9±0.1	171.2±3.3	21±2

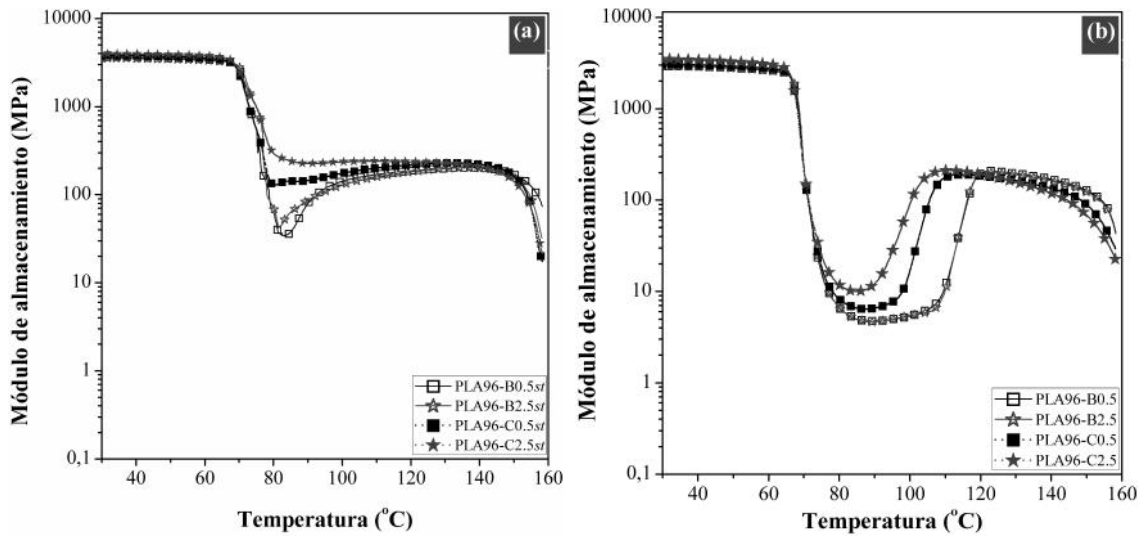
El efecto de la arcilla se evaluó mediante la comparación de las propiedades mecánicas de las muestras orientadas de los compuestos con las de sus correspondientes blancos. Los datos mostrados en la tabla 5.11, demuestran que la arcilla sólo afectó significativamente al módulo elástico ( $E$ ), observándose un incremento del mismo independientemente de la matriz utilizada. Así mismo, este incremento de  $E$  fue más acusado con el incremento del contenido de arcilla, lo que puede atribuirse al efecto reforzante de la o-MMT, mucho más rígida que la matriz.

Respecto al resto de propiedades determinadas, de forma general se observaron ligeras diferencias que, en varios casos, se encontraron dentro del rango del error experimental. De ese modo, se puede considerar que el incremento de  $\sigma_y$  y de  $\sigma_b$  alcanzados después del estirado se debe únicamente a la morfología inducida en la matriz.

Al comparar ambas matrices, las mayores diferencias se encontraron en el módulo elástico y en la tensión a cedencia. Las muestras orientadas del *an*-PLA98 presentaron valores de  $E$  y  $\sigma_y$  mayores que los de sus homólogos de la matriz de PLA96. Estas diferencias, pueden deberse al mayor grado de cristalinidad, observado por DSC (Tablas 5.8 y 5.9), de los primeros respecto de los segundos.

## Influencia del proceso de termoconformado en las propiedades dinamo-mecánicas.

Los resultados del análisis térmico-dinamo mecánico (DMTA) para los materiales orientados de la matriz de PLA96 se muestran en la figura 5.37 (a), en la que se representa la variación del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) con la temperatura. Con fines comparativos, también se han incluido las curvas DMTA de los films de partida (figura 5.37 (b)).



**Figura 5.37.** Variación del módulo de almacenamiento con la temperatura para las muestras orientadas uniaxialmente (a) y los films de partida de la matriz de PLA96 (b).

El proceso de orientación conduce a un incremento de la rigidez para los tres materiales, como lo demuestran los valores de  $E'$  determinados a 30 °C ( $E'_{30}$ ) que se muestran en la Tabla 5.12. Respecto a la influencia de la arcilla, tanto para las muestras orientadas como para los films de partida, los compuestos presentaron valores de  $E'$  mayores que los de sus respectivos blancos. Así mismo, los valores de  $E'$  se incrementaron con el aumento de la fracción de arcilla. Estos resultados concuerdan con los valores previamente reportados para el módulo elástico para los materiales orientados (Tabla 5.11) y para los films de partida (Tabla 5.6).

**Tabla 5.12.** Valores del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y de la temperatura en la que  $E'$  alcanza un valor de 2.2 GPa ( $T_{2.2}$ ) para los films de partida y los materiales orientados de la matriz de PLA96.

<b>Materiales</b>	$E'_{30}$ (GPa) <sup>a</sup>	$T_{2.2}$ (°C)	$E'_{80}$ (GPa) <sup>b</sup>
<i>Films de partida</i>			
PLA96-B0.5	2.9	66	0.006
PLA96-B2.5	2.9	66	0.007
PLA96-C0.5	3.1	66	0.01
PLA96-C2.5	3.4	66	0.02
<i>Materiales orientados</i>			
PLA96-B0.5st	3.6	70	0.04
PLA96-B2.5st	3.5	71	0.04
PLA96-C0.5st	3.8	70	0.1
PLA96-C2.5st	4.0	71	0.2

<sup>a</sup> Valor determinado a 30 °C.

<sup>b</sup> Valor determinado a 80 °C.

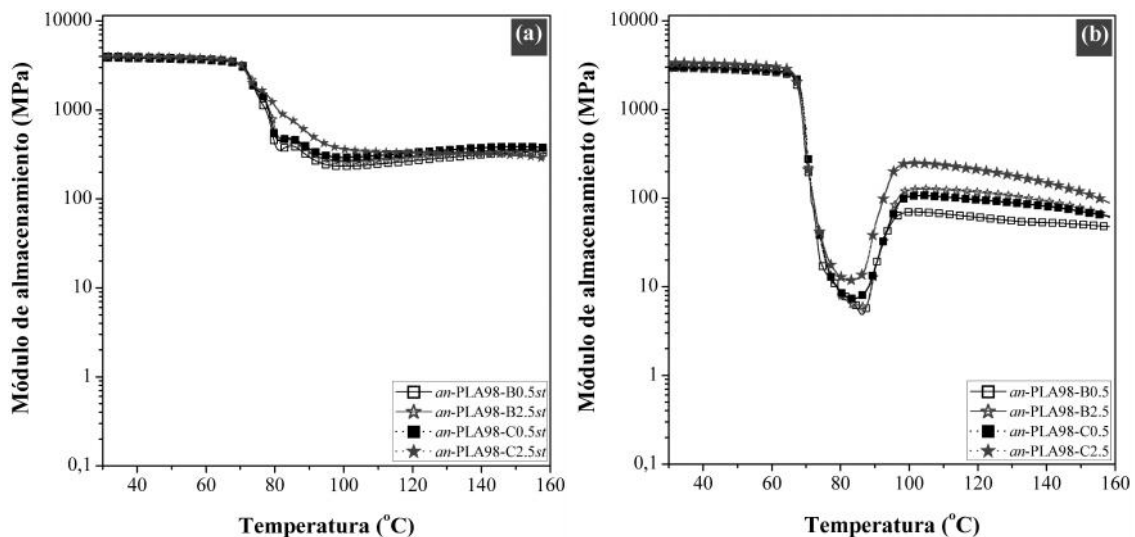
A temperaturas cercanas a la  $T_g$  del PLA ( $\sim 60$  °C) se apreció un cambio en el comportamiento dinamo-mecánico, caracterizado por una drástica disminución de  $E'$ . En el caso de las muestras orientadas (Figura 5.37 (a)), esa disminución de  $E'$  no fue tan pronunciada como ocurrió en los films de partida (Figura 5.37 (b)). Por otra parte, al comparar los compuestos con sus respectivos blancos, para las muestras orientadas, se encontró que la disminución de  $E'$  al sobrepasar la  $T_g$  fue menor en los compuestos. Así mismo, en los materiales orientados el incremento del contenido de arcilla atenuó la caída de  $E'$  después de  $T_g$ . Sin embargo, en los films de partida las diferencias entre compuestos y blancos sólo es significativa para un contenido de o-MMT de un 2.5 % en peso.

A medida que la temperatura continúa ascendiendo, en los films de partida (Figura 5.37 (b)) ocurrió una recuperación de la rigidez, llegando hasta los 100-200 MPa, manteniéndose estable en ese valor hasta que comienza la fusión del PLA. Esta recuperación de  $E'$  se debe al incremento del grado de cristalinidad producido por la cristalización en frío (analizada mediante DSC y discutido previamente) experimentada por estos materiales durante el transcurso del ensayo de DMTA. En los compuestos (Figura 5.37 (b)), la temperatura a la que inició la recuperación de  $E'$  fue menor que para sus respectivos blancos, observándose una acentuación de este efecto con el incremento del contenido de arcilla. Estas observaciones brindan

soporte a la hipótesis relacionada con un posible efecto nucleante por parte de la o-MMT.

En las muestras orientadas de la matriz de PLA96 (Figura 5.37 (a)), la recuperación de  $E'$  comenzó a valores de temperatura menores que en sus correspondientes films de partida (Figura 5.37 (b)). Esto es debido a que las materiales orientados presentan una conformación próxima a la de una estructura cristalina que, una vez que las cadenas poliméricas adquieren suficiente movilidad, se reorganizan y forman cristalitas [170]. La orientación disminuye la barrera energética necesaria para que las cadenas se incorporen al registro cristalino, conduciendo a un incremento de la velocidad de cristalización.

Las curvas DMTA obtenidas para los materiales orientados y para los films de partida de la matriz de *an*-PLA98 se muestran en las figuras 5.38 (a) y 5.38 (b) respectivamente, encontrándose tendencias similares respecto de la orientación y con el contenido de arcilla, a la observada para los films de la matriz de PLA96.



**Figura 5.38.** Variación del módulo de almacenamiento con la temperatura para las muestras orientadas uniaxialmente (a) y los films de partida de la matriz de *an*-PLA98 (b).

No obstante, al comparar los filmes de ambas matrices se encontraron diferencias importantes entre ellos. Así, los valores de  $E'_{30}$  (Tabla 5.13) fueron mayores para los materiales orientados de la matriz de *an*-PLA98 que para los de PLA96 (Tabla 5.12). Por su parte, la caída de  $E'$  observada al sobrepasar la  $T_g$  fue menos

acentuada para los materiales orientados de la matriz de *an*-PLA98 (Figura 5.38 (a)) que para los de la matriz de PLA96 (figura 5.37 (a)). De estos resultados se puede concluir que los materiales orientados del *an*-PLA98 presentaron una estabilidad a las sollicitaciones termomecánicas superior a la de los de la matriz de PLA96.

**Tabla 5.13.** Valores del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y de la temperatura en la que  $E'$  alcanza un valor de 2.2 GPa ( $T_{2.2}$ ) para los films de partida y los materiales orientados de la matriz de *an*-PLA98.

Materiales	$E'_{30}$ (GPa) <sup>a</sup>	$T_{2.2}$ (°C)	$E'_{80}$ (GPa) <sup>b</sup>
Films de partida			
<i>an</i> -PLA98-B0.5	2.9	67	0.008
<i>an</i> -PLA98-B2.5	2.9	66	0.007
<i>an</i> -PLA98-C0.5	3.1	67	0.01
<i>an</i> -PLA98-C2.5	3.5	67	0.02
Materiales orientados			
<i>an</i> -PLA98-B0.5 $st$	3.8	74	0.4
<i>an</i> -PLA98-B2.5 $st$	3.8	73	0.4
<i>an</i> -PLA98-C0.5 $st$	4.0	74	0.6
<i>an</i> -PLA98-C2.5 $st$	4.2	74	1.1

<sup>a</sup> Valor determinado a 30 °C.

<sup>b</sup> Valor determinado a 80 °C.

Conviene recordar que, durante la simulación del termoconformado de los films obtenidos por extrusión monohusillo, para evaluar la estabilidad a las sollicitaciones termomecánicas se estableció un criterio para fijar la resistencia a la temperatura denominado  $T_{2.2}$ , correspondiente a la temperatura a la cual los materiales conservaron un valor de  $E'$  de 2.2 GPa.

Los valores determinados de  $T_{2.2}$  para los materiales orientados de la matriz de PLA96 (tabla 5.12) fueron mayores que los de sus correspondientes films de partida. Por tanto, se confirma que la orientación produce un incremento de la estabilidad del PLA a las sollicitaciones termomecánicas. En los compuestos, tanto para los materiales orientados como para los films de partida, los valores de  $T_{2.2}$  fueron prácticamente iguales que los de sus correspondientes blancos. Así pues, según este criterio la adición de la arcilla no supone una mejora de la estabilidad del PLA, lo que contradice la menor caída de  $E'$  observada en los compuestos. Por

tanto, el criterio  $T_{2.2}$  no parece resultar adecuado para evaluar el efecto de la o-MMT en la resistencia termomecánica.

Para evaluar el efecto de la arcilla, en lugar del criterio  $T_{2.2}$ , se determinaron los valores de  $E'$  a temperatura de 80 °C ( $E'_{80}$ ). A esta temperatura, correspondiente a  $T_g + 20$ , los films de partida sin arcilla de las dos matrices han perdido alrededor del 99 por ciento del valor inicial de  $E'$  ( $E'_{30}$ ). De forma que, bajo estas condiciones extremas es posible realizar una mayor diferenciación entre los compuestos y sus correspondientes blancos. Por otra parte, a la temperatura de 80°C, ninguno de los materiales ha experimentado cristalización en frío, lo que enmascararía la posible influencia de la o-MMT.

Los valores de  $E'_{80}$  determinados para los materiales orientados y los films de partida de la matriz de PLA96 se muestran en la tabla 5.12. Para las muestras orientadas, los compuestos presentaron valores de  $E'_{80}$  mayores que sus correspondientes blancos, observándose un incremento del mismo con el aumento de la fracción de arcilla. No obstante, el mayor valor de  $E'_{80}$  alcanzado, correspondiente al PLA96-C2.5st, sólo representa el 16 % del módulo elástico del iPP (1.5 GPa a 30 °C), por lo que es insuficiente para aplicaciones a elevada temperatura. En los films de partida, los valores de  $E'_{80}$  demuestran que para aumentar la rigidez del PLA96, amorfo y no orientado, a la temperatura de 80 °C se necesita un contenido de o-MMT de al menos un 2.5 % en peso.

En el caso de la matriz de *an*-PLA98, los valores de  $T_{2.2}$  y de  $E'_{80}$  (Tabla 5.13) siguieron una tendencia similar a la observada para la matriz de PLA96. Sin embargo, los materiales orientados de la matriz de *an*-PLA98 presentaron valores de  $T_{2.2}$  y  $E'_{80}$  mayores que los determinados para sus homólogos de la matriz de PLA96 (Tabla 5.12). Así mismo, resultó significativo encontrar que el mayor valor de  $E'_{80}$  alcanzado para la matriz de *an*-PLA98, correspondiente al *an*-PLA98-C2.5st, representa el 75 % del módulo elástico del iPP. Este resultado demuestra que es posible obtener un material con base PLA que sea resistente a elevada temperatura.



## 5.5 Conclusiones del capítulo

Se han preparado y caracterizado 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. La observación mediante FIB-SEM reveló una disposición de las partículas de arcilla en un arreglo tipo nemático, con su eje más largo paralelo al eje longitudinal del film en MD, generándose un elevado nivel de anisotropía.

El efecto del procesado en el comportamiento mecánico del PLA sólo es apreciable en las láminas envejecidas (no tratadas térmicamente), y promueve la disminución de las propiedades mecánicas por efecto de la mayor degradación del material reprocesado. La arcilla sólo 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 arcilla. La predicción teórica del módulo elástico utilizada requiere de una alta precisión en la medición de la esbeltez, y no considera los cambios producidos en la matriz, como un posible efecto plastificante del modificador orgánico, o la degradación del material durante el procesado. La anisotropía provocó cambios en el comportamiento mecánico y a fractura de los compuestos, que se manifestaron con mayor intensidad en los films envejecidos.

La aplicación del tratamiento térmico de rejuvenecimiento, producto del borrado del estado de envejecimiento físico, produce una transición frágil-dúctil en los compuestos. Este cambio de comportamiento frágil-dúctil permitió la caracterización a fractura de los films mediante la aplicación de la técnica del EWF.

Se prepararon probetas DDENT en la dirección paralela al flujo de fundido (MD) y en la dirección transversal al flujo (TD). Estas probetas fueron ensayadas a tracción con la finalidad de evaluar el efecto de la orientación de las partículas de

arcilla sobre el comportamiento a fractura. Los parámetros específicos de fractura ( $w_e$  y  $sw_p$ ) se determinaron aplicando el método del trabajo esencial de fractura (EWF).

La influencia de la arcilla en los parámetros de fractura está condicionada por la ductilidad de la matriz. En los films envejecidos, incluso a bajos porcentajes, la arcilla produce un incremento significativo de los parámetros de fractura del PLA ( $w_e$  y  $\beta w_p$ ), observándose un incremento de los mismos al aumentar el contenido de nanoarcilla. Esta variación se debió a la introducción en la matriz de PLA de mecanismos de disipación de energía, tales como el *microvoiding*, que son promovidos por la oMMT. En los films rejuvenecidos, la matriz de PLA presentó una tenacidad considerablemente superior, por lo que el efecto del refuerzo quedó enmascarado.

Los ensayos mecánicos desarrollados a elevadas temperaturas y diferentes velocidades de separación de mordazas, independientemente del contenido de arcilla, demostraron que se pueden termoconformar piezas a partir de los films de compuesto de PLA/o-MMT. La arcilla provocó un incremento de la rigidez y de la resistencia a la deformación durante el estirado. En cambio, la estructura cristalina desarrollada durante el estiramiento no se vio afectada por la presencia de la arcilla, obteniéndose los valores de cristalinidad mayores para la matriz de *an-PLA98*.

La orientación afectó significativamente al comportamiento mecánico de los films de blancos y compuestos, evidenciado por un cambio en el micromecanismo de deformación dominante y por un incremento de los parámetros mecánicos. La adición de la arcilla sólo supuso un incremento adicional de la rigidez de los materiales orientados. Este incremento adicional de la rigidez fue más acusado con el aumento del contenido de o-MMT.

El análisis termo dinámico mecánico reveló que, para un valor de  $E'$  arbitrario fijado en 2200 MPa, los materiales orientados conservan la rigidez hasta valores de temperatura mayores que los films de partida. Sin embargo, este criterio no resultó

adecuado para evaluar la influencia de la arcilla en la estabilidad a sollicitaciones termomecánicas. Por eso, se determinaron los valores de  $E'$  a temperatura de 80 °C, lo que permitió una mayor discriminación. La arcilla provocó un efecto estabilizador a elevada temperatura, siendo más acentuado para la matriz con una mayor composición de enantiómero L. Este efecto se incremento con el contenido de arcilla.



### Conclusiones generales

1. Se han preparado films de PLA y PLA reforzado con o-MMT mediante extrusión-calandra a partir de dos grados comerciales de PLA, siguiendo dos vías de procesamiento diferentes: extrusión monohusillo (films de PLA) y extrusión doble husillo (films de PLA/o-MMT). Los films de PLA/o-MMT requirieron tres pasos de extrusión doble husillo (mezclado, homogenización y dilución). Se prepararon concentraciones de o-MMT de un 0.5% y un 2.5 %.
2. El tratamiento térmico de rejuvenecimiento produce una transición frágil-dúctil en el comportamiento mecánico de la matriz de PLA, independientemente de la proporción de enantiómero L-láctico y/o de la presencia de modificadores (agente nucleante y/o Closite 30B), con una disminución de la rigidez y de la resistencia a la tracción, presencia de cedencia por cizalladura y formación de un cuello localizado. Esto permitió, por primera vez, la aplicación de la técnica del EWF a films de PLA.
3. La influencia de la proporción de enantiómero L-láctico en el comportamiento mecánico del PLA sólo se manifestó cuando los films se encontraban rejuvenecidos. Una mayor proporción de enantiómero L-láctico implica una mayor rigidez de cadena, lo que supuso valores de módulo elástico y resistencia a la tracción mayores pero menores deformaciones a rotura.
4. Los compuestos presentaron una estructura intercalada, observándose un cierto grado de exfoliación y la presencia de aglomerados. El proceso de extrusión-calandrado provocó la orientación de las partículas de arcilla, generándose un elevado nivel de anisotropía que se evidenció tanto en el comportamiento mecánico como en el comportamiento a fractura de los films de PLA/o-MMT.
5. Los parámetros mecánicos determinados a tracción se vieron afectados sólo cuando el contenido de arcilla fue de un 2.5 % en peso. No obstante, incluso a bajas concentraciones, la o-MMT promovió cambios en los mecanismos de deformación, evidenciado por la aparición de un fenómeno de emblanquecimiento por tensión.

6. Se aplicó satisfactoriamente la técnica del EWF a los films rejuvenecidos de PLA y PLA/o-MMT, ya que en ese estado cumplieron con todos requisitos establecidos por el protocolo de la ESIS. Los films envejecidos mostraron una relación lineal entre  $w_f$  y  $l$  pero con una elevada dispersión, por lo que también se caracterizaron mediante la técnica del EWF, obteniéndose parámetros orientativos. De ese modo, los parámetros de fractura ( $w_e$  y  $\beta w_p$ ) se obtuvieron para los films en dos estados diferentes, encontrándose que:
- i. El tratamiento de rejuvenecimiento provocó un incremento significativo de la tenacidad del PLA, caracterizado por un incremento de  $w_e$  y  $\beta w_p$ .
  - ii. Una mayor proporción de enantiómero L-láctico implicó un incremento de  $w_e$  pero una disminución de  $\beta w_p$ . Estos resultados pudieron correlacionarse con la variación de las propiedades mecánicas (conclusión 3).
  - iii. Los parámetros de fractura no se vieron afectados ni por la presencia del agente nucleante ni por el procesado, independientemente del estado (envejecido o rejuvenecido) en que se encontraran los films.
  - iv. La influencia de la arcilla en los parámetros de fractura está condicionada por la ductilidad de la matriz de PLA. En los films envejecidos, la arcilla introdujo mecanismos de disipación de energía, tales como la microcavitación extensiva, conduciendo a un incremento significativo de los parámetros de fractura del PLA ( $w_e$  y  $\beta w_p$ ), que fue mayor al aumentar el contenido de arcilla. En los films rejuvenecidos, la matriz de PLA presentó una tenacidad considerablemente superior, por lo que el efecto del refuerzo quedó enmascarado.
  - v. El comportamiento a fractura se evaluó considerando la elevada orientación de las partículas de arcilla, por lo que se realizaron ensayos EWF sobre probetas DDENT cortadas en la dirección paralela (MD) y perpendicular (TD) al flujo. Se encontró que tanto  $w_e$  como  $\beta w_p$  fueron superiores cuando los films fueron ensayados en la dirección MD que en dirección TD. En el caso de  $w_e$  esta diferencia pareció estar ligada a la ligera orientación de la matriz de PLA, inducida por el procesado. Por su parte, la variación de  $\beta w_p$  se atribuyó a una mayor deformación plástica localizada debido a un mayor grado de cavitación, causado por la presencia en el plano de fractura de un número mayor de partículas.

7. Los ensayos mecánicos desarrollados a elevada temperatura y diferentes velocidades de separación de mordazas demostraron que la simulación de un proceso de termoconformado del PLA puede realizarse mediante ensayos de tracción uniaxial a 70 °C y velocidades de deformación entre 0.03-0.3 s<sup>-1</sup>, independientemente de la proporción de enantiómero L-láctico y/o de la presencia de modificadores (agente nucleante y/o Cloisite 30B). Consecuentemente, sería posible termoconformar piezas a partir de los films de PLA y de PLA/o-MMT, éstos últimos con un contenido de arcilla de hasta un 2.5 % en peso. Dentro de los límites ensayados se encontró que:
- i. La tensión de cedencia y el módulo elástico mostraron una tendencia lineal con el logaritmo de la velocidad de deformación, la cual permitiría la predicción del comportamiento a tracción a velocidades no ensayadas
  - ii. Los parametros mecánicos a tracción no se vieron afectados ni por la proporción de enantiómero L-láctico ni por la presencia del agente nucleante. Por tanto, la sustitución de un grado de PLA por otro y/o la inclusión de un agente nucleante no implicaría un cambio drástico de los parámetros de procesamiento
  - iii. Durante el estiramiento, el PLA experimenta algunos re-arreglos estructurales que conducen a la formación de una fase mesomórfica, la cual no es puramente cristalina, aunque presenta un elevado grado de orientación y es estable a temperatura ambiente. Esta fase mesomórfica, cuando se calienta a 75 °C, se reorganiza muy rápidamente en una estructura cristalina.
  - iv. Los films de PLA/o-MMT presentaron una mayor rigidez y resistencia a la deformación que sus correspondientes films sin arcilla, debido a un efecto reforzante de las partículas de arcilla, siendo mucho más evidente a medida que se incrementó la velocidad de deformación.
8. La caracterización mecánica de muestras termoconformadas (orientadas uniaxialmente) demostró que:
- i. La morfología inducida por el proceso de orientación, correspondiente a la fase mesomórfica, provocó un drástico cambio en el comportamiento mecánico del PLA, evidenciado por un cambio del micromecanismo de

- deformación dominante y por un incremento de las propiedades a tracción respecto de los films de partida.
- ii. En los materiales orientados, la adición de la o-MMT sólo supuso un incremento adicional del módulo elástico, observándose un aumento de  $E$  con el incremento del contenido de arcilla.
9. La caracterización termo dinamomecánica de muestras termoconformadas (orientadas uniaxialmente) permitió evaluar la estabilidad a sollicitaciones termomecánicas, observándose que:
- i. Para un valor del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) arbitrario fijado en 2200MPa, los materiales orientados conservan la rigidez hasta valores de temperatura mayores que los films de partida.
  - ii. La o-MMT provocó una estabilización de  $E'$  que se manifestó a elevada temperatura, debido a la mayor diferencia en propiedades mecánicas entre la matriz y la arcilla. Esta estabilización de  $E'$  fue más acentuado para la muestra orientada del compuesto con un mayor contenido de o-MMT y que tiene como base a la matriz con una mayor proporción de enantiómero L.
10. Los resultados alcanzados en esta investigación permitieron establecer las condiciones matriz-aditivos-procesamiento óptimas para la fabricación de productos de PLA mediante termoconformado, estables a sollicitaciones termomecánicas. Estas condiciones son:
- i. Emplear un grado de PLA con una elevada proporción de enantiómero L-láctico
  - ii. Modificar la matriz de PLA mediante la adición de un agente nucleante y de o-MMT, ésta última en un concentración de al menos un 2.5 % en peso.
  - iii. Usar una temperatura de procesado de 70 °C y garantizar velocidades de deformación de 0.03-0.3 s<sup>-1</sup>.
  - iv. Adicionar una etapa de recocido a 75 °C para estabilizar la forma del producto.



## Referencias.

---

1. <http://www.plasticseurope.es/Document/plasticos---situacion-en-2011.aspx?FolID=2>.
2. Wolf, O., M. Crank, M. Patel, and F. Marscheider-Weidemann, *Techno-economic Feasibility of Large-scale Production of Bio-based Polymers in Europe*. 2005, European Commission.
3. Eldridge, D., *The 100 % plastics waste goal*. European Plastics News, 2012(February): p. 9.
4. Sasse, F. and G. Emig, *Chemical recycling of polymer materials*. Chemical Engineering & Technology, 1998. **21**(10): p. 777-789.
5. Siracusa, V., P. Rocculi, S. Romani, and M. Dalla Rosa, *Biodegradable polymers for food packaging: a review*. Trends In Food Science & Technology, 2008. **19**(12): p. 634-643.
6. <http://en.european-bioplastics.org/bioplastics/>.
7. Calmon-Decriaud, A., V. Bellon-Maurel, and F. Silvestre, *Standard Methods for Testing the Aerobic Biodegradation of Polymeric Materials. Review and Perspectives*. Advances in Polymer Science, 1998. **135**: p. 207-226.
8. Mecking, S., *Nature or petrochemistry? Biologically degradable materials*. Angewandte Chemie-International Edition, 2004. **43**(9): p. 1078-1085.
9. Narayanan, N., P.K. Roychoudhury, and A. Srivastava, *L (+)lactic acid fermentation and its product polymerization*. Electronic Journal Of Biotechnology, 2004. **7**(2): p. 167-U2.
10. Sodergard, A. and M. Stolt, *Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition*. Progress In Polymer Science, 2002. **27**(6): p. 1123-1163.
11. McLauchlin, A.R. and N.L. Thomas, *Preparation and thermal characterisation of poly(lactic acid) nanocomposites prepared from organoclays based on an amphoteric surfactant*. Polymer Degradation And Stability, 2009. **94**(5): p. 868-872.
12. Ogata, N., G. Jimenez, H. Kawai, and T. Ogihara, *Structure and thermal/mechanical properties of poly(l-lactide)-clay blend*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1997. **35**(2): p. 389-396.
13. LeBaron, P.C., Z. Wang, and T.J. Pinnavaia, *Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview*. Applied Clay Science, 1999. **15**(1-2): p. 11-29.
14. Ray, S.S. and M. Okamoto, *Biodegradable polylactide and its nanocomposites: Opening a new dimension for plastics and composites*. Macromolecular Rapid Communications, 2003. **24**(14): p. 815-840.
15. Vaia, R.A. and E.P. Giannelis, *Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment*. Macromolecules, 1997. **30**(25): p. 8000-8009.
16. Giannelis, E.P., *Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications*. Applied Organometallic Chemistry, 1998. **12**(10-11): p. 675-680.
17. MasPOCH, M.L., E. Franco-Urquiza, J. Gamez-Perez, O.O. Santana, and M. Sanchez-Soto, *Fracture behaviour of poly[ethylene-(vinyl alcohol)]/organo-clay composites*. Polymer International, 2009. **58**(6): p. 648-655.
18. Ray, S.S., K. Yamada, M. Okamoto, and K. Ueda, *New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology*. Polymer, 2003. **44**(3): p. 857-866.
19. Vaia, R.A., G. Price, P.N. Ruth, H.T. Nguyen, and J. Lichtenhan, *Polymer/layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials*. Applied Clay Science, 1999. **15**(1-2): p. 67-92.
20. Pavlidou, S. and C.D. Papaspyrides, *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*. Progress In Polymer Science, 2008. **33**(12): p. 1119-1198.
21. Carrasco, F., J. Gamez-Perez, O.O. Santana, and M.L. MasPOCH, *Processing of poly(lactic acid)/organomontmorillonite nanocomposites: Microstructure, thermal stability and kinetics of the thermal decomposition*. Chemical Engineering Journal, 2011. **178**: p. 451-460.
22. Pages, P., F. Carrasco, J. Gamez-Perez, O.O. Santana, and M.L. MasPOCH, *Processing of poly (lactic acid) (PLA) and PLA / montmorillonite nanocomposites in a pilot plant: A study of structural changes and thermal stability*. Afinidad. **67**(546): p. 107-113.
23. Carrasco, F., P. Pages, J. Gamez-Perez, O.O. Santana, and M.L. MasPOCH, *Kinetics of the thermal decomposition of processed poly(lactic acid)*. Polymer Degradation And Stability, 2010. **95**(12): p. 2508-2514.
24. Carrasco, F., P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O.O. Santana, and M.L. MasPOCH, *Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties*. Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(2): p. 116.

25. Nascimento, L., J. Gamez-Perez, O.O. Santana, J.I. Velasco, M.L. Maspocho, and E. Franco-Urquiza, *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.
26. NatureWorks®, *Technical Datasheet PLA2002D*.
27. NatureWorks®, *Technical Datasheet PLA4032D*.
28. Lim, L.T., R. Auras, and M. Rubino, *Processing technologies for poly(lactic acid)*. Progress In Polymer Science, 2008. **33**(8): p. 820-852.
29. Park, S.D., M. Todo, and K. Arakawa, *Effect of annealing on fracture mechanism of biodegradable poly(lactic acid)*. Advances In Fracture And Failure Prevention, Pts 1 And 2, 2004. **261-263**: p. 105-110.
30. Kinloch, A.J. and R.J. Young, *Fracture behaviour of polymers*. 1983. **Vol. I**(I edn).
31. Salem, D.R., *Development Of Crystalline Order During Hot-Drawing Of Poly(Ethylene-Terephthalate) Film - Influence Of Strain Rate*. Polymer, 1992. **33**(15): p. 3182-3188.
32. Somani, R.H., B.S. Hsiao, A. Nogales, S. Srinivas, A.H. Tsou, I. Sics, F.J. Balta-Calleja, and T.A. Ezquerro, *Structure development during shear flow-induced crystallization of i-PP: In-situ small-angle X-ray scattering study*. Macromolecules, 2000. **33**(25): p. 9385-9394.
33. Ray, S.S. and M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress In Polymer Science, 2003. **28**(11): p. 1539-1641.
34. Kojima, Y., A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Mechanical-Properties Of Nylon 6-Clay Hybrid*. Journal Of Materials Research, 1993. **8**(5): p. 1185-1189.
35. Nair, S.V., L.A. Goettler, and B.A. Lysek, *Toughness of nanoscale and multiscale polyamide-6,6 composites*. Polymer Engineering And Science, 2002. **42**(9): p. 1872-1882.
36. Reichert, P., J. Kressler, R. Thomann, R. Mulhaupt, and G. Stoppelmann, *Nanocomposites based on a synthetic layer silicate and polyamide-12*. Acta Polymerica, 1998. **49**(2-3): p. 116-123.
37. Usuki, A., Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Synthesis Of Nylon 6-Clay Hybrid*. Journal Of Materials Research, 1993. **8**(5): p. 1179-1184.
38. Messersmith, P.B. and E.P. Giannelis, *Synthesis And Characterization Of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites*. Chemistry Of Materials, 1994. **6**(10): p. 1719-1725.
39. Park, J.H. and S.C. Jana, *Mechanism of exfoliation of nanoclay particles in epoxy-clay nanocomposites*. Macromolecules, 2003. **36**(8): p. 2758-2768.
40. Vaia, R.A., H. Ishii, and E.P. Giannelis, *Synthesis And Properties Of 2-Dimensional Nanostructures By Direct Intercalation Of Polymer Melts In Layered Silicates*. Chemistry Of Materials, 1993. **5**(12): p. 1694-1696.
41. Zax, D.B., D.K. Yang, R.A. Santos, H. Hegemann, E.P. Giannelis, and E. Manias, *Dynamical heterogeneity in nanoconfined poly(styrene) chains*. Journal Of Chemical Physics, 2000. **112**(6): p. 2945-2951.
42. Oya, A., Y. Kurokawa, and H. Yasuda, *Factors controlling mechanical properties of clay mineral/polypropylene nanocomposites*. Journal Of Materials Science, 2000. **35**(5): p. 1045-1050.
43. Zhang, Q., Q. Fu, L.X. Jiang, and Y. Lei, *Preparation and properties of polypropylene/montmorillonite layered nanocomposites*. Polymer International, 2000. **49**(12): p. 1561-1564.
44. Chang, J.H., Y.U. An, and G.S. Sur, *Poly(lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I. Thermomechanical properties, morphology, and gas permeability*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2003. **41**(1): p. 94-103.
45. Day, M., A.V. Nawaby, and X. Liao, *A DSC study of the crystallization behaviour of polylactic acid and its nanocomposites*. Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry, 2006. **86**(3): p. 623-629.
46. Fujimori, A., N. Ninomiya, and T. Masuko, *Structure and mechanical properties in drawn poly(L-lactide)/clay hybrid films*. Polymers For Advanced Technologies, 2008. **19**(12): p. 1735-1744.
47. Gamez-Perez, J., L. Nascimento, J.J. Bou, E. Franco-Urquiza, O.O. Santana, F. Carrasco, and M.L. Maspocho, *Influence of Crystallinity on the Fracture Toughness of Poly(lactic acid)/Montmorillonite Nanocomposites Prepared by Twin-Screw Extrusion*. Journal Of Applied Polymer Science, 2011. **120**(2): p. 896-905.
48. Pluta, M., M.A. Paul, M. Alexandre, and P. Dubois, *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.
49. Lepoittevin, B., M. Devalckenaere, N. Pantoustier, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jerome, and P. Dubois, *Poly(epsilon-caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties*. Polymer, 2002. **43**(14): p. 4017-4023.

50. Messersmith, P.B. and E.P. Giannelis, *Synthesis And Barrier Properties Of Poly(Epsilon-Caprolactone)-Layered Silicate Nanocomposites*. Journal Of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, 1995. **33**(7): p. 1047-1057.
51. Alexandre, M. and P. Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*. Materials Science & Engineering R-Reports, 2000. **28**(1-2): p. 1-63.
52. Chin, I.J., T. Thurn-Albrecht, H.C. Kim, T.P. Russell, and J. Wang, *On exfoliation of montmorillonite in epoxy*. Polymer, 2001. **42**(13): p. 5947-5952.
53. Dennis, H.R., D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, and D.R. Paul, *Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites*. Polymer, 2001. **42**(23): p. 9513-9522.
54. Giannelis, E.P., *Polymer layered silicate nanocomposites*. Advanced Materials, 1996. **8**(1): p. 29-&.
55. Kim, G.M., D.H. Lee, B. Hoffmann, J. Kressler, and G. Stoppelmann, *Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide-12 nanocomposites*. Polymer, 2001. **42**(3): p. 1095-1100.
56. Lan, T., P.D. Kaviratna, and T.J. Pinnavaia, *Mechanism Of Clay Tactoid Exfoliation In Epoxy-Clay Nanocomposites*. Chemistry Of Materials, 1995. **7**(11): p. 2144-2150.
57. Beyer, G., *Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers*. Plastics, Additives and Compounding, 2002. **4**(10): p. 22-28.
58. Chavarria, F., R.K. Shah, D.L. Hunter, and D.R. Paul, *Effect of melt processing conditions on the morphology and properties of nylon 6 nanocomposites*. Polymer Engineering And Science, 2007. **47**(11): p. 1847-1864.
59. Fornes, T.D. and D.R. Paul, *Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories*. Polymer, 2003. **44**(17): p. 4993-5013.
60. Fornes, T.D., P.J. Yoon, D.L. Hunter, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties*. Polymer, 2002. **43**(22): p. 5915-5933.
61. Lertwimolnun, W. and B. Vergnes, *Influence of screw profile and extrusion conditions on the microstructure of polypropylene/organoclay nanocomposites*. Polymer Engineering And Science, 2007. **47**(12): p. 2100-2109.
62. Artzi, N., B.B. Khatua, R. Tchoudakov, M. Narkis, A. Berner, A. Siegmann, and J.M. Lagaron, *Physical and chemical interactions in melt mixed nylon-6/EVOH blends*. Journal Of Macromolecular Science-Physics, 2004. **B43**(3): p. 605-624.
63. Fornes, T.D. and D.R. Paul, *Structure and properties of nanocomposites based on nylon-11 and-12 compared with those based on nylon-6*. Macromolecules, 2004. **37**(20): p. 7698-7709.
64. Gonzalez, T.V., C.G. Salazar, J.R. De la Rosa, and V.G. Gonzalez, *Nylon 6/organoclay nanocomposites by extrusion*. Journal Of Applied Polymer Science, 2008. **108**(5): p. 2923-2933.
65. de Guzman, D., *Bioplastic development increases with new applications*. 2010, ICIS.Com.
66. Dorgan, J.R., H. Lehermeier, and M. Mang, *Thermal and rheological properties of commercial-grade poly(lactic acid)s*. Journal Of Polymers And The Environment, 2000. **8**(1): p. 1-9.
67. Garlotta, D., *A literature review of poly(lactic acid)*. Journal Of Polymers And The Environment, 2001. **9**(2): p. 63-84.
68. Gupta, A.P. and V. Kumar, *New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique*. European Polymer Journal, 2007. **43**(10): p. 4053-4074.
69. Amass, W., A. Amass, and B. Tighe, *A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies*. Polymer International, 1998. **47**(2): p. 89-144.
70. Auras, R., B. Harte, and S. Selke, *An overview of polylactides as packaging materials*. Macromolecular Bioscience, 2004. **4**(9): p. 835-864.
71. Urayama, H., T. Kanamori, and Y. Kimura, *Microstructure and thermomechanical properties of glassy polylactides with different optical purity of the lactate units*. Macromolecular Materials And Engineering, 2001. **286**(11): p. 705-713.
72. Jamshidi, K., S.H. Hyon, and Y. Ikada, *Thermal Characterization Of Polylactides*. Polymer, 1988. **29**(12): p. 2229-2234.
73. Struik, L.C.E., *Physical Aging In Plastics And Other Glassy Materials*. Polymer Engineering And Science, 1977. **17**(3): p. 165-173.
74. Hutchinson, J.M., *Physical Aging Of Polymers*. Progress In Polymer Science, 1995. **20**(4): p. 703-760.
75. McGonigle, E.A., J.H. Daly, S.D. Jenkins, J.J. Liggat, and R.A. Pethrick, *Influence of physical aging on the molecular motion and structural relaxation in poly(ethylene terephthalate) and related polyesters*. Macromolecules, 2000. **33**(2): p. 480-489.

76. Pan, P.J., B. Zhu, and Y. Inoue, *Enthalpy relaxation and embrittlement of Poly(L-lactide) during physical aging*. *Macromolecules*, 2007. **40**(26): p. 9664-9671.
77. Cai, H., V. Dave, R.A. Gross, and S.P. McCarthy, *Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid)*. *Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1996. **34**(16): p. 2701-2708.
78. Kalb, B. and A.J. Pennings, *General Crystallization Behavior Of Poly(L-Lactic Acid)*. *Polymer*, 1980. **21**(6): p. 607-612.
79. Kishore, K. and R. Vasanthakumari, *Nucleation Parameters For Polymer Crystallization From Non-Isothermal Thermal-Analysis*. *Colloid And Polymer Science*, 1988. **266**(11): p. 999-1002.
80. Kister, G., G. Cassanas, and M. Vert, *Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s*. *Polymer*, 1998. **39**(2): p. 267-273.
81. Kister, G., G. Cassanas, M. Vert, B. Pauvert, and A. Terol, *Vibrational Analysis Of Poly(L-Lactic Acid)*. *Journal Of Raman Spectroscopy*, 1995. **26**(4): p. 307-311.
82. Kolstad, J.J., *Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide)*. *Journal Of Applied Polymer Science*, 1996. **62**(7): p. 1079-1091.
83. Marega, C., A. Marigo, V. Dinoto, R. Zannetti, A. Martorana, and G. Paganetto, *Structure And Crystallization Kinetics Of Poly(L-Lactic Acid)*. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry And Physics*, 1992. **193**(7): p. 1599-1606.
84. Miyata, T. and T. Masuko, *Crystallization behaviour of poly(L-lactide)*. *Polymer*, 1998. **39**(22): p. 5515-5521.
85. Pluta, M. and A. Galeski, *Crystalline and supermolecular structure of polylactide in relation to the crystallization method*. *Journal Of Applied Polymer Science*, 2002. **86**(6): p. 1386-1395.
86. Sarasua, J.R., A.L. Arraiza, P. Balerdi, and I. Maiza, *Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends*. *Polymer Engineering And Science*, 2005. **45**(5): p. 745-753.
87. Hoogsteen, W., A.R. Postema, A.J. Pennings, G. Tenbrinke, and P. Zugenmaier, *Crystal-Structure, Conformation, And Morphology Of Solution-Spun Poly(L-Lactide) Fibers*. 1990. **23**(2): p. 634-642.
88. Cartier, L., T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali, and B. Lotz, *Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides*. *Polymer*, 2000. **41**(25): p. 8909-8919.
89. Sasaki, S. and T. Asakura, *Helix distortion and crystal structure of the alpha-form of poly(L-lactide)*. *Macromolecules*, 2003. **36**(22): p. 8385-8390.
90. Sawai, D., K. Takahashi, T. Imamura, K. Nakamura, T. Kanamoto, and S.H. Hyon, *Preparation of oriented beta-form poly(L-lactic acid) by solid-state extrusion*. *Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2002. **40**(1): p. 95-104.
91. Sawai, D., K. Takahashi, A. Sasashige, T. Kanamoto, and S.H. Hyon, *Preparation of oriented beta-form poly(L-lactic acid) by solid-state coextrusion: Effect of extrusion variables*. *Macromolecules*, 2003. **36**(10): p. 3601-3605.
92. Takahashi, K., D. Sawai, T. Yokoyama, T. Kanamoto, and S.H. Hyon, *Crystal transformation from the alpha- to the beta-form upon tensile drawing of poly(L-lactic acid)*. *Polymer*, 2004. **45**(14): p. 4969-4976.
93. Pan, P. and Y. Inoue, *Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters*. *Progress In Polymer Science*, 2009. **34**(7): p. 605-640.
94. Pan, P., B. Zhu, W. Kai, T. Dong, and Y. Inoue, *Effect of crystallization temperature on crystal modifications and crystallization kinetics of poly(L-lactide)*. *Journal Of Applied Polymer Science*, 2008. **107**(1): p. 54-62.
95. Pan, P.J., B. Zhu, W.H. Kai, T. Dong, and Y. Inoue, *Polymorphic transition in disordered poly(L-lactide) crystals induced by annealing at elevated temperatures*. 2008. **41**(12): p. 4296-4304.
96. Pan, P., W. Kai, B. Zhu, T. Dong, and Y. Inoue, *Polymorphous crystallization and multiple melting behavior of Poly(L-lactide): Molecular weight dependence*. *Macromolecules*, 2007. **40**(19): p. 6898-6905.
97. Perego, G., G.D. Cella, and C. Bastioli, *Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996. **59**(1): p. 37-43.
98. Li, H.B. and M.A. Huneault, *Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid)*. *Polymer*, 2007. **48**(23): p. 6855-6866.
99. Bai, H., W. Zhang, H. Deng, Q. Zhang, and Q. Fu, *Control of Crystal Morphology in Poly(l-lactide) by Adding Nucleating Agent*. *Macromolecules*, 2011. **44**(6): p. 1233.
100. Kawamoto, N., A. Sakai, T. Horikoshi, T. Urushihara, and E. Tobita, *Nucleating agent for poly(L-lactic acid) - An optimization of chemical structure of hydrazide compound for advanced nucleation ability*. *Journal Of Applied Polymer Science*, 2007. **103**(1): p. 198-203.

101. Ke, T.Y. and X.Z. Sun, *Melting behavior and crystallization kinetics of starch and poly(lactic acid) composites*. Journal Of Applied Polymer Science, 2003. **89**(5): p. 1203-1210.
102. Nam, J.Y., S.S. Ray, and M. Okamoto, *Crystallization behavior and morphology of biodegradable polylactide/layered silicate nanocomposite*. Macromolecules, 2003. **36**(19): p. 7126-7131.
103. Pan, P.J., B. Zhu, T. Dong, and Y. Inoue, *Poly(L-Lactide)/Layered Double Hydroxides Nanocomposites: Preparation and Crystallization Behavior*. 2008. **46**(20): p. 2222-2233.
104. Drumright, R.E., P.R. Gruber, and D.E. Henton, *Poly(lactic acid) technology*. Advanced Materials, 2000. **12**(23): p. 1841-1846.
105. Okuzaki, H., I. Kubota, and T. Kunugi, *Mechanical properties and structure of the zone-drawn poly(L-lactic acid) fibers*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1999. **37**(10): p. 991-996.
106. Ou, X. and M. Cakmak, *Influence of biaxial stretching mode on the crystalline texture in polylactic acid films*. Polymer, 2008. **49**(24): p. 5344-5352.
107. Stoclet, G., R. Seguela, J.M. Lefebvre, S. Elkoun, and C. Vanmansart, *Strain-Induced Molecular Ordering in Polylactide upon Uniaxial Stretching*. Macromolecules, 2010. **43**(3): p. 1488-1498.
108. Stoclet, G., R. Seguela, J.M. Lefebvre, and C. Rochas, *New Insights on the Strain-Induced Mesophase of Poly(D,L-lactide): In Situ WAXS and DSC Study of the Thermo-Mechanical Stability*. Macromolecules, 2010. **43**(17): p. 7228-7237.
109. Taubner, V. and R. Shishoo, *Influence of processing parameters on the degradation of poly(L-lactide) during extrusion*. Journal Of Applied Polymer Science, 2001. **79**(12): p. 2128-2135.
110. Kopinke, F.D., M. Remmler, K. Mackenzie, M. Moder, and O. Wachsen, *Thermal decomposition of biodegradable polyesters.2. Poly(lactic acid)*. Polymer Degradation And Stability, 1996. **53**(3): p. 329-342.
111. Doi, Y., Y. Kanesawa, M. Kunioka, and T. Saito, *Biodegradation Of Microbial Copolyesters - Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) And Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-4-Hydroxybutyrate)*. Macromolecules, 1990. **23**(1): p. 26-31.
112. Signori, F., M.B. Coltelli, and S. Bronco, *Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing*. Polymer Degradation And Stability, 2009. **94**(1): p. 74-82.
113. Wachsen, O., K. Platkowski, and K.H. Reichert, *Thermal degradation of poly-L-lactide - Studies on kinetics, modelling and melt stabilisation*. Polymer Degradation And Stability, 1997. **57**(1): p. 87-94.
114. Wachsen, O., K.H. Reichert, R.P. Kruger, H. Much, and G. Schulz, *Thermal decomposition of biodegradable polyesters.3. Studies on the mechanisms of thermal degradation of oligo-L-lactide using SEC, LACCC and MALDI-TOF-MS*. Polymer Degradation And Stability, 1997. **55**(2): p. 225-231.
115. Franco-Urquiza, E., *Preparación de nanocompuestos de EVOH/Montmorillonita*, in *Departamento de Ciencia de los materiales e ingeniería metalúrgica*. 2009, UPC.
116. Aranda, P. and E. Ruizhitzky, *Poly(Ethylene Oxide)-Silicate Intercalation Materials*. Chemistry Of Materials, 1992. **4**(6): p. 1395-1403.
117. Greenland, D.J., *Adsorption Of Polyvinyl Alcohols By Montmorillonite*. Journal Of Colloid Science, 1963. **18**(7): p. 647-&.
118. Krishnamoorti, R., R.A. Vaia, and E.P. Giannelis, *Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites*. Chemistry Of Materials, 1996. **8**(8): p. 1728-1734.
119. Aroujalian, A., M.O. Ngadi, and J.P. Emond, *Effect of processing parameters on compression resistance of plug-assist vacuum thermoformed container*. Advances In Polymer Technology, 1997. **16**(2): p. 129-134.
120. Gimenez, E., J.M. Lagaron, L. Cabedo, R. Gavara, and J.J. Saura, *Study of the thermoformability of ethylene-vinyl alcohol copolymer based barrier blends of interest in food packaging applications*. Journal Of Applied Polymer Science, 2004. **91**(6): p. 3851-3855.
121. Stephenson, M.J. and M.E. Ryan, *Experimental study of the thermoforming of a blend of styrene-butadiene copolymer with polystyrene*. Polymer Engineering And Science, 1997. **37**(2): p. 450-459.
122. Stephenson, M.J. and M.E. Ryan, *Experimental-Study Of Thermoforming Dynamics*. Antec 94 - Plastics: Gate Way To The Future, Vols 1-3, 1994: p. 844-849.
123. Baird, D.G. and D.I. Collias, *Polymer processing: principles and disign*. 1998, New York: John Wiley and Sons. 346.
124. Hsiao, C.C. and J.A. Sauer, *On Crazing Of Linear High Polymers*. Journal Of Applied Physics, 1950. **21**(11): p. 1071-1083.
125. Sanchez, J.J., *Comportamiento térmico y mecánico del poli(etilén tereftalato) (PET) modificado con resinas de poliméricas basadas en bisfenol A*, in *Departamento de ciencia de los materiales e ingeniería metalúrgica*. 2003, Universidad Politécnica de Cataluña.

126. Yee, A.F., *Yield And Deformation-Behavior Of Some Polycarbonate Blends*. Journal Of Materials Science, 1977. **12**(4): p. 757-765.
127. Griffith, A.A., *The Phenomena of Rupture and Flow in Solids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1921. **Vol. 221**: p. 163-198.
128. Irwin, G.R., *Fracture Dynamics in Fracturing of Metals*. American Society for Metals, 1948: p. 147-166.
129. Rice, J.R., *A Path Independent Integral And Approximate Analysis Of Strain Concentration By Notches And Cracks*. Journal Of Applied Mechanics, 1968. **35**(2): p. 379-&.
130. Broberg, K.B., *Critical review of some theories in fracture mechanics*. International Journal of Fracture Mechanics, 1968. **4**: p. 11-19.
131. Anderson, T.L., *Fracture mechanics: Fundamentals and applications*. 1994. **Vol. I**(3 edn).
132. Cotterell, B. and J.K. Reddel, *Essential Work Of Plane Stress Ductile Fracture*. International Journal Of Fracture, 1977. **13**(3): p. 267-277.
133. Mai, Y.W. and B. Cotterell, *On The Essential Work Of Ductile Fracture In Polymers*. International Journal Of Fracture, 1986. **32**(2): p. 105-125.
134. Martínez, A.B., J. Gamez-Perez, M. Sanchez-Soto, J.I. Velasco, O.O. Santana, and M.L. Maspoch, *The Essential Work of Fracture (EWF) method - Analyzing the Post-Yielding Fracture Mechanics of polymers*. Engineering Failure Analysis, 2009. **16**(8): p. 2604-2617.
135. Ferrer-Balas, D., M.L. Maspoch, A.B. Martínez, and O.O. Santana, *On the essential work of fracture method: Energy partitioning of the fracture process in iPP films*. Polymer Bulletin, 1999. **42**(1): p. 101-108.
136. Gámez-Pérez, J., P. Muñoz, J.I. Velasco, A.B. Martínez, and M.L. Maspoch, *Determination of essential work of fracture in EPBC sheets obtained by different transformation processes*. Journal of Materials Science, 2005. **40**(8): p. 1967.
137. Karger-Kocsis, J., E.J. Moskala, and P.P. Shang, *Work of fracture and strain-induced cold crystallization behavior of amorphous copolyester sheets*. Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry, 2001. **63**(3): p. 671-678.
138. Hill, R., *On Discontinuous Plastic States, With Special Reference To Localized Necking In Thin Sheets*. Journal Of The Mechanics And Physics Of Solids, 1952. **1**(1): p. 19-30.
139. Clutton, E., *Essential Work of Fracture, in Fracture Mechanics testing methods for polymers, adhesives and composites*. 2001: p. p. 177-195.
140. Southern, C.P., *Cloisite 30B. Typical Physical Properties Bulletin*. 2009.
141. Sukano, *Material Safety Datasheet*. 2009.
142. Pillin, I., N. Montrelay, A. Bourmaud, and Y. Grohens, *Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid)*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **93**(2): p. 321-328.
143. Gámez-Pérez, J., J.C. Velazquez-Infante, E. Franco-Urquiza, P. Pages, F. Carrasco, O.O. Santana, and M.L. Maspoch, *Fracture behavior of quenched poly(lactic acid)*. Express Polymer Letters, 2011. **5**(1): p. 82-91.
144. Takahashi, K. and T. Kuriyama, *The effect of annealing on deformation and fracture behavior of injection molded PLA*. ANTEC, 2010: p. 1294-1297.
145. Agarwal, M., K.W. Koelling, and J.J. Chalmers, *Characterization of the degradation of polylactic acid polymer in a solid substrate environment*. Biotechnology Progress, 1998. **14**(3): p. 517-526.
146. Cohn, D. and H. Younes, *Biodegradable Peo/Pla Block Copolymers*. Journal Of Biomedical Materials Research, 1988. **22**(11): p. 993-1009.
147. Stretz, H.A., D.R. Paul, and P.E. Cassidy, *Poly(styrene-co-acrylonitrile)/montmorillonite organoclay mixtures: a model system for ABS nanocomposites*. Polymer, 2005. **46**(11): p. 3818-3830.
148. Bermudez, M.D., F.J. Carrion, C. Espejo, E. Martinez-Lopez, and J. Sanes, *Abrasive wear under multiscratching of polystyrene plus single-walled carbon nanotube nanocomposites. Effect of sliding direction and modification by ionic liquid*. Applied Surface Science, 2011. **257**(21): p. 9073-9081.
149. Brostow, W., B.P. Gorman, and O. Olea-Mejia, *Focused ion beam milling and scanning electron microscopy characterization of polymer plus metal hybrids*. Materials Letters, 2007. **61**(6): p. 1333-1336.
150. Rajeev, R.S., E. Harkin-Jones, K. Soon, T. McNally, G. Menary, C.G. Armstrong, and P.J. Martin, *A method to study the dispersion and orientation of nanoclay tactoids in PET matrix-focused ion beam milling combined with electron microscopy*. Materials Letters, 2008. **62**(25): p. 4118-4120.
151. Fischer, E.W., H.J. Sterzel, and G. Wegner, *Investigation Of Structure Of Solution Grown Crystals Of Lactide Copolymers By Means Of Chemical-Reactions*. Kolloid-Zeitschrift And Zeitschrift Fur Polymere, 1973. **251**(11): p. 980-990.

152. Halpin, J.C. and J.L. Kardos, *The Halpin-Tsai Equations: A Review*. Polymer Engineering and Science, 1976. **16**(5): p. 344-352.
153. Van Es, M. in *Proceedings of Nanocomposites*. 2000. Brussels, Belgium.
154. ARAMIS, C.G. 2008.
155. Satapathy, B.K., U. Staudinger, R. Weidisch, R. Lach, A. Janke, and K. Knoll, *Strain field analysis and kinetics of crack propagation of binary triblock copolymer blends*. Macromolecular Rapid Communications, 2006. **27**(4): p. 266-273.
156. Hay, J.N., *The Physical Aging Of Amorphous And Crystalline Polymers*. Pure And Applied Chemistry, 1995. **67**(11): p. 1855-1858.
157. Arefazar, A. and J.N. Hay, *Physical Aging In Glassy-Polymers - An Ir Spectroscopic Investigation Of Poly(Ethylene-Terephthalate)*. Polymer, 1982. **23**(8): p. 1129-1132.
158. Hohne, G.W.H., *Another approach to the Gibbs-Thomson equation and the melting point of polymers and oligomers*. Polymer, 2002. **43**: p. 4689-4698.
159. Ling, X.Y. and J.E. Spruiell, *Analysis of the complex thermal behavior of poly(L-lactic acid) film. I. Samples crystallized from the glassy state*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2006. **44**(22): p. 3200-3214.
160. Kang, S.H., S.L. Hsu, H.D. Stidham, P.B. Smith, M.A. Leugers, and X.Z. Yang, *A spectroscopic analysis of poly(lactic acid) structure*. Macromolecules, 2001. **34**(13): p. 4542-4548.
161. Meaurio, E., E. Zuza, N. Lopez-Rodriguez, and J.R. Sarasua, *Conformational behavior of poly(L-lactide) studied by infrared spectroscopy*. Journal Of Physical Chemistry B, 2006. **110**(11): p. 5790-5800.
162. Rackley, F.A., H.S. Turner, W.F. Wall, and R.N. Haward, *Preparation of crosslinked polymers with increased modulus by high-pressure polymerization*. 1977.
163. Joziase, C.A.P., H. Veenstra, D.W. Grijpma, and A.J. Pennings, *On the chain stiffness of poly(lactide)s*. Macromolecular Chemistry And Physics, 1996. **197**(7): p. 2219-2229.
164. Mai, Y.W., B. Cotterell, R. Horlyck, and G. Vigna, *The Essential Work Of Plane-Stress Ductile Fracture Of Linear Polyethylenes*. Polymer Engineering And Science, 1987. **27**(11): p. 804-809.
165. Arkhireyeva, A. and S. Hashemi, *Fracture behaviour of polyethylene naphthalate (PEN)*. Polymer, 2002. **43**(2): p. 289-300.
166. MasPOCH, M.L., J. Gamez-Perez, E. Gimenez, O.O. Santana, and A. Gordillo, *Influence of processing on ethylene-propylene block copolymers: Structure and mechanical behavior*. Journal Of Applied Polymer Science, 2004. **93**(6): p. 2866-2878.
167. Goto, K., S. Nakano, and T. Kuriyama, *The effects of annealing on deformation and fracture behavior of injection molded PLA*. Strength, fracture and complexity, 2006. **4**(3): p. 185-188.
168. Ayhan, Z. and Q.H. Zhang, *Wall thickness distribution in thermoformed food containers produced by a Benco aseptic packaging machine*. Polymer Engineering And Science, 2000. **40**(1): p. 1-10.
169. Todo, M., *Effect of unidirectional drawing process on fracture behavior of poly(L-lactide)*. Journal Of Materials Science, 2007. **42**(4): p. 1393-1396.
170. Aou, K., S.H. Kang, and S.L. Hsu, *Morphological study on thermal shrinkage and dimensional stability associated with oriented poly(lactic acid)*. Macromolecules, 2005. **38**(18): p. 7730-7735.
171. Cicero, J.A., J.R. Dorgan, J. Janzen, J. Garrett, J. Runt, and J.S. Lin, *Supramolecular morphology of two-step, melt-spun poly(lactic acid) fibers*. Journal Of Applied Polymer Science, 2002. **86**(11): p. 2828-2838.
172. Arribas, A., M.D. Bermudez, W. Brostow, F.J. Carrion-Vilches, and O. Olea-Mejia, *Scratch resistance of a polycarbonate plus organoclay nanohybrid*. Express Polymer Letters, 2009. **3**(10): p. 621-629.
173. Chen, G.M., Z.N. Qi, and D.Y. Shen, *Shear-induced ordered structure in polystyrene/clay nanocomposite*. Journal Of Materials Research, 2000. **15**(2): p. 351-356.
174. de Redondo Realinho, V.C., *Caracterización estructural, térmica y mecánica de nanocompuestos termoplásticos de matriz amorfa (PS, SAN, PMMA), preparados por mezcla en fundido, con partículas laminares de hidrotalcita y montmorillonita modificadas*, in *Departament de Ciència del Materials i Tnginyeria Metal lúrgica*. 2009, Universitat Politècnica de Catalunya: Terrassa.
175. Franco-Urquiza, E., J.G. Perez, M. Sanchez-Soto, O.O. Santana, and M.L. MasPOCH, *The effect of organo-modifier on the structure and properties of poly[ethylene-(vinyl alcohol)]/organo-modified montmorillonite composites*. Polymer International, 2010. **59**(6): p. 778-786.
176. Realinho, V., J.I. Velasco, M. Antunes, M. Sanchez-Soto, and M.L. MasPOCH, *Characterization of Highly Oriented Organoclay/Poly(methyl methacrylate) Moulded Nanocomposites*. Journal Of Nanoscience And Nanotechnology, 2010. **10**(2): p. 1304-1312.
177. Gamez-Perez, J., L. Nascimento, J.J. Bou, E. Franco-Urquiza, O.O. Santana, F. Carrasco, and M. Ll. MasPOCH, *Influence of crystallinity on the fracture toughness of poly(lactic acid)/montmorillonite*

- nanocomposites prepared by twin-screw extrusion*. Journal of Applied Polymer Science. **120**(2): p. 896-905.
178. Mandelkern, L., *The Structure Of Crystalline Polymers*. Accounts Of Chemical Research, 1990. **23**(11): p. 380-386.
  179. Yu, L., H.S. Liu, F.W. Xie, L. Chen, and X.X. Li, *Effect of annealing and orientation on microstructures and mechanical properties of polylactic acid*. Polymer Engineering And Science, 2008. **48**(4): p. 634-641.
  180. Dasari, A. and R.D.K. Misra, *The role of micrometric wollastonite particles on stress whitening behavior of polypropylene composites*. Acta Materialia, 2004. **52**(6): p. 1683-1697.
  181. Hadal, R., Q. Yuan, J.P. Jog, and R.D.K. Misra, *On stress whitening during surface deformation in clay-containing polymer nanocomposites: A microstructural approach*. Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing, 2006. **418**(1-2): p. 268-281.
  182. Liu, Y., C.H.L. Kennard, R.W. Truss, and N.J. Calos, *Characterization of stress-whitening of tensile yielded isotactic polypropylene*. Polymer, 1997. **38**(11): p. 2797-2805.
  183. Misra, R.D.K., R. Hadal, and S.J. Duncan, *Surface damage behavior during scratch deformation of mineral reinforced polymer composites*. Acta Materialia, 2004. **52**(14): p. 4363-4376.
  184. Tanniru, M., R.D.K. Misra, K. Berbrand, and D. Murphy, *The determining role of calcium carbonate on surface deformation during scratching of calcium carbonate-reinforced polyethylene composites*. Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing, 2005. **404**(1-2): p. 208-220.
  185. Kambour, R.P., *A review of crazing and fracture in termoplastics*. Journal of Polymer Science, Macromolecular Reviews, 1973. **7**: p. 1-154.
  186. Kramer, H.H., *Microscopic and molecular fundamentals of crazing*. Advances in Polymer Science, 1983. **52**: p. 1-56.
  187. Argon, A.S. and J.G. Hannoosh, *Initiation of crazes in polystyrene*. Philosophical Magazine, 1977. **36**(5): p. 1195-1216.
  188. Estevez, R., M.G.A. Tijssens, and E. Van der Giessen, *Modeling of the competition between shear yielding and crazing in glassy polymers*. Journal Of The Mechanics And Physics Of Solids, 2000. **48**: p. 2585-2617.
  189. Kramer, H.H. and L.L. Berger, *Craze Growth and fracture*. Advances in Polymer Science, 1990. **91**: p. 1-68.
  190. Donald, A.M., *Physics of glassy polymers*, ed. R.N. Harward and R.J. Young. 1997, New York: Chapman & Hall.
  191. Bucknall, C.B., *Applications of microscopy to the deformation and fracture of rubber-toughened polymers*. Journal of Microscopy, 2001. **201**: p. 221-229.
  192. Gunel, E.M. and C. Basaran, *Stress Whitening Quantification of Thermoformed Mineral Filled Acrylics*. Journal Of Engineering Materials And Technology-Transactions Of The Asme, 2010. **132**(3).
  193. Johnsen, B.B., A.J. Kinloch, R.D. Mohammed, A.C. Taylor, and S. Sprenger, *Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers*. Polymer, 2007. **48**(2): p. 530-541.
  194. Lazzeri, A., S.M. Zabarjad, M. Pracella, K. Cavalier, and R. Rosa, *Filler Toughening of Plastics*. Polymer, 2005. **46**: p. 827-844.
  195. Pardoen, T., Y. Marchal, and F. Delannay, *Essential work of fracture compared to fracture mechanics - towards a thickness independent plane stress toughness*. Engineering Fracture Mechanics, 2002. **69**(5): p. 617-631.
  196. Wetzal, B., P. Rosso, F. Hauptert, and K. Friedrich, *Epoxy nanocomposites - fracture and toughening mechanisms*. Engineering Fracture Mechanics, 2006. **73**(16): p. 2375-2398.
  197. Arakawa, K. and K. Takahashi, *Relationships Between Fracture Parameters And Fracture Surface-Roughness Of Brittle Polymers*. International Journal Of Fracture, 1991. **48**(2): p. 103-114.
  198. Kopturk, G., T.F. Serhatkulu, M. Cakmak, and E. Piskin, *Evolution of phase behavior and orientation in uniaxially deformed polylactic acid films*. Polymer Engineering And Science, 2002. **42**(8): p. 1619-1628.
  199. Franco-Urquiza, E.A., J. Gámez-pérez, J.C. Velázquez-Infante, O. Santana, A.M. Benasat, and M.L. Maspoeh, *Effect of the strain rate and drawing temperature on the mechanical behavior of EVOH and EVOH composites*. Advances in Polymer Technology, 2012. DOI 10.1002/adv.