

Effects of degradation during the processing on morphology and tensile properties of nanocomposites blends of poly (lacti acid) with polyethylene

**Carmen Rosales^{1*}, Marco Sabino², Rosestela Perera¹, Héctor Rojas³,
Oscar Baca⁴**

¹ Dpto. de Mecánica, GPUSB II. ² Dpto. de Química, B5IDA.

³ Laboratorio de Materiales y Manufactura "E". ⁴ Coordinación de Ingeniería de Materiales.
Universidad Simón Bolívar. Apdo. 89000, Valle de Sartenejas, Caracas, Venezuela.
Teléfono: 0212-9064060, Fax: 0212-9064062 * crosales@usb.ve

Abstract

In the present work, the influence of the degradation during the processing of nanocomposites of poly (lactic acid) (PLA) with montmorillonite and its blends with low density polyethylene as dispersed phase on their morphology and tensile properties was studied. Polymers grafted with maleic anhydride were used as compatibilizer agents. The blends were prepared via melt blending in an internal mixer at 200°C and characterized in terms of solution viscometry of the PLA phase, infrared spectroscopy, and scanning and transmission electron microscopy. Results showed that the processing of PLA produced thermo-mechanical degradation in the polymer and a significant decrease in the viscosity molecular weight of the PLA phase in the different composites. The large sizes of the dispersed phases in the unfilled PLA blends and the low values of the tensile properties could be attributed to the thermo-mechanical degradation of the PLA matrix during its processing. The blends with PLA as matrix and PEBD as dispersed phase exhibited the highest elongation at break. Lower values in tensile properties were obtained in the blend with montmorillonite than those obtained for the blend without the layered clay due probably to the degradation during the processing and also to their morphology.

Keywords: poly (lactic acid) blends, polyolefins, poli (lactic acid) nanocomposites, montmorillonite, tensile properties.

Influencia de la degradación durante el procesado en la morfología y en las propiedades de tracción de nanocompuestos de poli (ácido láctico) con polietileno

Resumen

La presente investigación se centró en el estudio de la influencia de la degradación durante el procesado en la morfología y en las propiedades de tracción de mezclas ricas en poli (ácido láctico) (PLA) premezclado con una nano-carga (montmorillonita), y un polietileno de baja densidad como fase dispersa. Como agentes compatibilizantes se emplearon polímeros funcionalizados con anhídrido maleico. Las mezclas se prepararon en un mezclador interno a 200°C y se caracterizó la fase PLA mediante viscosimetría capilar en solución, espectroscopía infrarroja, y microscopía electrónica de barrido y de transmisión. El procesado del PLA produjo la degradación termo-mecánica del poliéster y una abrupta disminución de su peso mo-

lecular en las mezclas mencionadas. Los elevados tamaños de partícula de la fase dispersa en las mezclas sin carga y los bajos valores en las propiedades de tracción se atribuyen a esta degradación. Las mayores elongaciones y esfuerzos a la ruptura fueron obtenidos en las mezclas sin carga independientemente del tipo de compatibilizante usado. Las mezclas con montmorillonita mostraron menores valores en las propiedades de tracción que las mezclas sin carga debido posiblemente a la degradación durante el procesado y al tipo de morfología obtenida.

Palabras clave: mezclas de poli (ácido láctico), polietileno, nanocompuestos de poli (ácido láctico), montmorillonita, propiedades de tracción.

1. Introducción

Los nanocompuestos de matrices poliméricas con arcillas han sido desarrollados para mejorar las propiedades mecánicas, así como también las propiedades térmicas y de permeación a los gases, entre otras [1-3]. Por otra parte, el mezclado de polímeros permite obtener materiales con buenas propiedades físicas y procesabilidad con un amplio rango de aplicaciones en la industria [4]. Sin embargo, la obtención de propiedades óptimas sólo es posible en presencia de una adhesión adecuada entre la matriz polimérica y las diversas fases poliméricas de una mezcla [4-5].

El poli (ácido láctico) es un material biodegradable, con buenas propiedades mecánicas y térmicas [6]. Estudios de la degradación durante el procesado del PLA han sido realizados [7-9]. Sin embargo, en la mayor parte de las investigaciones en nanocompuestos de PLA con montmorillonita no se estudia el efecto de la degradación durante el procesado de la fase PLA y su posterior influencia en las propiedades de tracción de estos materiales [8-11]. En este sentido, la presente investigación se centró en el estudio de la influencia de dos tipos de agentes compatibilizantes en la morfología y en las propiedades de tracción de mezclas con nanocompuestos de poli (ácido láctico) (PLA) como matriz y polietileno de baja densidad como fase dispersa. También se prepararon mezclas sin carga con propósitos comparativos.

2. Parte experimental

2.1. Materiales

En el presente proyecto se utilizó como fase mayoritaria de las diferentes mezclas un poli (ácido láctico) 2002 D de Natureworks con un peso molecular viscosimétrico de $1,9 \times 10^5$ g/mol [8]. Asimismo se utilizaron un polietileno de baja

densidad Venelene LA-0903 (PEBD) como fase dispersa suministrado por Polinter, y dos agentes compatibilizantes funcionalizados con anhídrido maleico. Un terpolímero comercial estireno/etileno-butileno/estireno funcionalizado Kraton FG-1901X (SEBSf) y un polietileno metalocénico 8411 (PEm) de Dow Chemical, el cual fue funcionalizado en nuestro laboratorio. Como nanocarga se utilizó una montmorillonita comercial (Cloisite-30B) de Southern Clay.

2.2. Funcionalización del PEm y preparación de las mezclas

Tanto las mezclas como la funcionalización del PEm se llevaron a cabo en un mezclador interno (Haake 300) durante 4 min a 200 y 180°C, respectivamente. En la funcionalización del PEm se emplearon 4,0 ppc de anhídrido maleico (AM) y 0,5 ppc de peróxido de dicumilo (PDC). Luego de la funcionalización, el PEmf se solubilizó en o-dicloro-benceno a 120°C, considerando su carácter olefínico, se lavó muy bien con acetona y se realizaron películas finas para su posterior caracterización por FTIR. Para la preparación de las mezclas, se realizó una mezcla física de las fases dispersas con el respectivo agente compatibilizante sin lavado previo. Luego en el mezclador, primero se plastificó el PLA y/o el PLA con montmorillonita (en las mezclas con carga) a 200°C por 90 s a 60 rpm y luego se incorporaron la fase dispersa (19,5% en peso) en conjunto con el agente compatibilizante (compat., 5% en peso) y se inició el mezclado a 80 rpm por 150 s adicionales. En la Tabla 1 se muestran los componentes de las mezclas y sus composiciones en porcentajes en peso. La nomenclatura empleada es la siguiente: los números 1 y 2 significan el tipo de agente compatibilizante empleado siendo 1: SEBSf y 2: PEmf. PLA es el material sin procesar, PLAp se refiere al PLA procesado en el mezclador interno y PLAm al PLA con montmorillonita.

Tabla 1
Componentes de las mezclas y sus composiciones, pesos moleculares de la fase PLA después del procesado (Mv) y propiedades de tracción

Material	PLA (%)	Compat. (5%)	Arcilla (5%)	Mv $\times 10^{-3}$ (g/mol)	E $\pm 0,2$ (GPa)	$\sigma_r \pm 2$ (MPa)	ϵ_r (%)
PLAp	100	-	no	63	2,1	32	1,4 \pm 0,5
PLAm	95	-	si	39	1,8	36	1,0 \pm 0,6
PLA/PEBD1	75,5	SEBSf	no	82	1,0	21	3,3 \pm 0,3
PLA/PEBD2	75,5	PEmf	no	63	1,2	27	4,5 \pm 0,2
PLAm/PEBD1	70,5	SEBSf	si	33	1,2	17	1,8 \pm 0,5
PLAm/PEBD2	70,5	PEmf	si	60	1,0	20	2,5 \pm 0,5

2.3. Caracterización

Las curvas de fluidez de ambos polietilenos se determinaron a una temperatura de 200°C en un reómetro capilar marca Göttfert 2000. Para determinar la influencia de las reacciones de funcionalización en la reometría dinámica de los polímeros funcionalizados se determinó tanto la viscosidad compleja como el módulo de almacenamiento a 200°C y 10 rad/s de frecuencia en un reómetro dinámico marca Haake RS-600. La viscosidad compleja del PLA se determinó en reometría dinámica a 200°C y 10 rad/s en función del tiempo debido a su degradación termo-oxidativa en reometría capilar (5 min de ensayo).

Los espectros IR en un rango de 4.000-500 cm^{-1} de los materiales funcionalizados y de la fase PLA en las mezclas se realizaron en un espectrómetro FTIR (Nicolet Magna 750) a una resolución de 4 cm^{-1} . Para determinar el grado de funcionalización del PEmf previamente lavado en ortodlorobenceno a 120°C, se analizaron películas moldeadas por compresión usando la respectiva curva de calibrado reportada por Moad [14]. Por otra parte, la fase PLA de cada una de las mezclas se separó por dilución usando cloroformo y se filtró al vacío para realizar los ensayos de viscosimetría en solución y FTIR, este último con las películas elaboradas por evaporación de solvente.

La viscosidad intrínseca de la fase PLA de cada una de las mezclas se determinó por viscosimetría capilar en solución usando cloroformo. Se usó un viscosímetro Ubbelohde Schott-Gerate y se prepararon soluciones a 1; 0,75; 0,50 y 0,25% p/v. Se evaluaron a temperatura constante un total de 5 muestras por mezcla. Se calculó el peso molecu-

lar viscosimétrico (Mv) a partir de la ecuación de Mark-Houwink [6, 12, 13]; considerando $A = 1,33 \times 10^{-2} \text{ mL/g}$ y $\alpha = 0,759$ [13]. La microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizó en un microscopio de barrido marca JEOL modelo JSM-6390. Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM-1220 para realizar la microscopía electrónica de transmisión (MET). Se empleó una máquina de ensayos universales marca Lloyd modelo EZ20 para determinar las propiedades de tracción a 25°C y 2 mm/min. de velocidad de mordazas. Se evaluaron un total de 5 muestras para cada material.

3. Resultados

En la Tabla 1 se presentan los pesos moleculares viscosimétricos (Mv) de la fase PLA de los materiales después de ser procesados y sus respectivas propiedades de tracción (módulo elástico (E), esfuerzo a la ruptura (σ_r) y elongación a la ruptura (ϵ_r)). Adicionalmente, en la Figura 1 se muestran las curvas de fluidez para el PEBD y el PEm sin funcionalizar y los espectros FTIR del PLA procesado y de la fase PLA de cada una de las mezclas. Es común que algunos polímeros, sufran una degradación durante su procesado, principalmente en estado fundido, consecuencia de una serie de acciones combinadas que incluyen factores tales como: tiempo de residencia, cantidad de humedad presente, temperaturas empleadas de procesado, oxígeno y la acción de corte del mezclador en el material fundido [7-9]. Esta degradación por escisiones de cadena disminuye el peso molecular viscosimétrico del PLA procesado y de la fase PLA en las mezclas. Además, en la

Tabla 2 se presentan las viscosidades complejas (η^*) y los módulos de almacenamiento (G') de los componentes a 200°C y 10 rad/s de frecuencia de oscilación, y los grados de funcionalización (GF) de ambos agentes compatibilizantes. La viscosidad compleja del PLA sin procesar reportada es la obtenida sin efectos de degradación, es decir la viscosidad extrapolada a tiempo cero.

4. Discusión

4.1. Viscosidades de los componentes de las mezclas y funcionalización del PEM

Para explicar los resultados obtenidos en las Tablas 1 y 2 y en la Figura 1 es necesario tener en cuenta las características de los agentes compatibilizantes empleados tales como, estructura química, propiedades reológicas y de tracción, y sus grados de funcionalización. Para determinar el grado de funcionalización del PEM funcionalizado

(PEmf) se utilizó la curva de calibrado reportada por Moad [14]. Esta curva se determinó a partir de la relación de áreas de la banda del grupo carbonilo ($A_{1.784}$ y $A_{1.710}$) y la banda característica del material sin funcionalizar ($A_{1.375\text{cm}^{-1}}$) obtenidas por FTIR. El SEBSf comercial tiene mayores valores en grado de funcionalización, viscosidad compleja y módulo de almacenamiento que el PEMf (Tabla 2).

El mayor módulo de almacenamiento del PEMf a 200°C y 10 rad/s de frecuencia con respecto al del material sin funcionalizar (PEm) se debe a la formación de ramificaciones largas en este material en el proceso de funcionalización [15, 16]. Asimismo, las viscosidades de ambos polietilenos (PEBD y PEM) en función de la velocidad de deformación a 200°C se presentan en la Figura 1A. Estos materiales muestran un comportamiento pseudoplástico en corte y el carácter más newtoniano del polietileno metalocénico se corresponde con sus características moleculares (baja polidispersidad) [5].

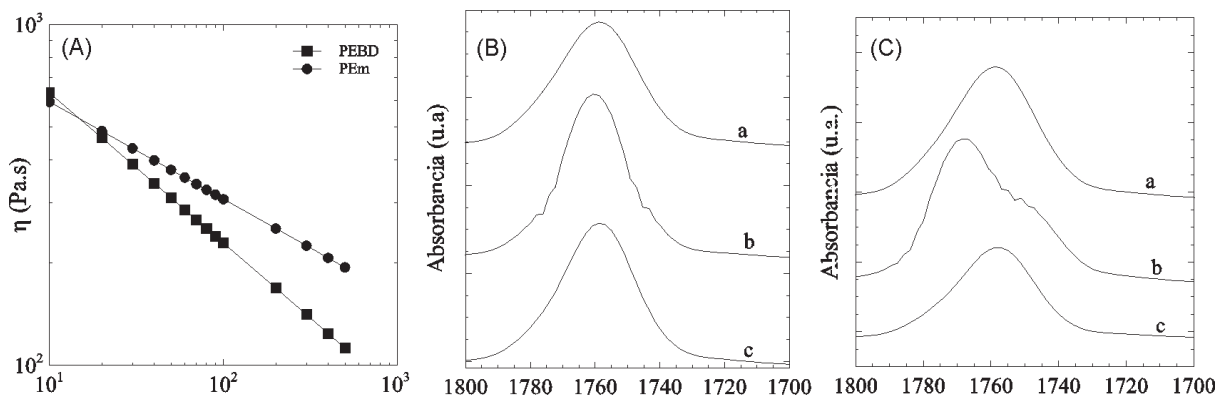


Figura 1. (A): curvas de fluidez del PEBD y del PEM sin funcionalizar, y espectros FTIR de la fase PLA (B): mezclas sin carga, a: PLAp, b: PLA/PEBD1 y c: PLA/PEBD2, y (C): mezclas con carga, a: PLAp, b: PLAm/PEBD1 y c: PLAm/PEBD2.

Tabla 2
Grado de funcionalización (GF), viscosidad compleja (η^*) y módulo de almacenamiento (G') a 200°C y 10 rad/s de frecuencia

Material/propiedad	PLA	PEBD	SEBSf	PEm	PEmf
GF (% en peso)	-	-	1,6 ^a	-	0,97 ± 0,02
$\eta^* \times 10^{-2}$ (Pa.s)	11,2	6,1	46,2	5,6	5,4
$G' \times 10^{-2}$ (Pa)	8,9	-	229,3	2,9	29,8

^aReportado por el suplidor.

4.2. Degradación durante el procesado del PLA

Los efectos de temperatura (200°C), tiempo de residencia (5 min.), oxígeno y humedad en la cámara del mezclador y el efecto de cizallamiento durante el procesado hicieron posible la degradación termo-mecánica, oxidativa e hidrolítica del polímero y una abrupta disminución del peso molecular viscosimétrico (Tabla 1) del PLA, y de la fase PLA en el PLA con montmorillonita y en cada una de las mezclas. Signore *et al.* [8], al utilizar el mismo PLA 2002D, encontraron una reducción del peso molecular promedio en número durante el procesado a 200°C de 41%. También, Nuñez *et al.* [15] encontraron una disminución de la viscosidad newtoniana del PLA procesado por extrusión a 210°C de 50% con respecto al PLA sin procesar. Liu *et al.* [7] determinaron con las técnicas de FTIR y ¹³C MNR que el mecanismo de degradación del PLA en un horno ventilado a 200°C es el de escisiones de cadena al azar en varias etapas; en la primera etapa son los dobles enlaces e hidroxilos terminales presentes en oligómeros del PLA los que dominan el proceso degradativo. Sin embargo, en la degradación hidrolítica hay un aumento de los grupos carboxílicos terminales en los oligómeros del PLA por efectos de la humedad [1-3].

4.3. Degradación durante el procesado de las mezclas sin montmorillonita

La fase PLA en la mezcla sin carga PLA/PEBD1 tiene un mayor peso molecular viscosimétrico (Mv) que el PLA procesado (PLAp) y por ende una menor degradación durante el procesado (Tabla 1). El proceso de emulsificación y compatibilización en mezclas inmiscibles de PLA con poliolefinas y agentes compatibilizantes consiste en una primera etapa en encapsular la fase dispersa (PEBD) por el material funcionalizado y luego promover una reacción de compatibilización entre los grupos carbonilo del anhídrido maleico del agente compatibilizante y los grupos hidroxilo terminales presentes en los oligómeros del PLA que se producen por la degradación hidrolítica y/o que están presentes en el PLA sin procesar [4-5, 10-11]. En las mezclas sin carga hay dos efectos que se superponen: a) la producción de estos grupos carbonilo y b) su consumo en la reacción de compatibilización. En la mezcla PLA/PEBD1, la

fase dispersa olefínica podría estar protegiendo a la fase PLA del efecto degradativo debido posiblemente a que la reacción de compatibilización disminuye los grupos hidroxilo terminales presentes en los oligómeros de dicha fase.

En la Figura 1B se presentan los espectros FTIR del PLA procesado y de la fase PLA en las mezclas sin carga en un rango de número de onda desde 1.800 hasta 1.700 cm⁻¹. En líneas generales, las vibraciones de estiramiento correspondientes al grupo carbonilo (C=O) presentan una banda de fuerte absorción en la región de 1.870-1.540 cm⁻¹. En esta figura no se observan cambios significativos en el máximo de la banda característica de los grupos carbonilo alrededor de 1.758 cm⁻¹ característico de la funcionalidad éster del PLA en las mezclas sin carga ya que no se obtiene una mayor degradación a la encontrada para el PLA procesado. Ho *et al.* [10] solo encontraron un pequeño hombro alrededor de 1.765 cm⁻¹ en un copolímero de PLA con un polietileno metalocénico funcionalizado con anhídrido maleico.

4.4. Degradación durante el procesado del nanocompuesto de PLA y de las mezclas con montmorillonita

La elevada disminución del peso molecular viscosimétrico de la fase PLA en el nanocompuesto (PLAm) con respecto al PLA procesado (PLAp) se puede atribuir a la presencia de la nanocarga en el sistema (79% de reducción del Mv con respecto al PLA sin procesar). A pesar de su tamaño (nano) y cantidad (5% en peso), la montmorillonita posee partículas inorgánicas, que dada su naturaleza hidrofílica y cantidad de iones metálicos, conduce al aumento de los esfuerzos de corte y la resultante ruptura de las cadenas de la fase PLA en este compuesto. La arcilla Cloisite 30 B está modificada con cationes de metil-bis (2-hidroxiethyl) alquil amonio que aumentan la distancia basal del nanocompuesto de PLA a 1,84 nm [1-3]. Además, la existencia de interacciones entre los grupos diol presentes en el agente de modificación y el grupo éster en el PLA ha sido reportado en la literatura y éstas conducen a un elevado aumento de la viscosidad de este nanocompuesto [1-3, 17, 18], por lo que habría un aumento de la degradación termo-mecánica en la matriz de PLA con montmorillonita. Además de la mayor absorción de humedad (a pesar de que el nanocompuesto de

PLA fue secado largo tiempo y al vacío) y por ende, se tiene mayor degradación hidrolítica.

En cuanto a las mezclas con arcilla modificada, existe una mayor variación del peso molecular de la fase PLA con respecto al PLA sin procesar en la mezcla con el SEBSf como agente compatibilizante (PLAm/PEBD1) debido posiblemente a las interacciones entre los grupos diol del agente de modificación y el grupo carbonilo del SEBS funcionalizado. Es de hacer notar que este material posee un mayor grado de funcionalización que el PEmf. Estas interacciones a su vez conducirían a un elevado aumento de la viscosidad de la fase PLA y a los respectivos esfuerzos de corte y por lo tanto, una mayor degradación termo-mecánica. Estos elevados aumentos en viscosidad han sido reportados en la literatura en mezclas con montmorillonita [19-21]. En la Figura 1C se presentan los espectros FTIR del PLA (PLA) y de la fase en las mezclas que contienen montmorillonita modificada. En esta figura se observa un ensanchamiento y un desplazamiento de su máximo hacia longitudes de onda mayores en la mezcla PLAm/PEBD1 (curva b de la Figura 1C), con un desdoblamiento de la banda característica de la funcionalidad éster del PLA (1.758 cm^{-1}).

Como se dijo con anterioridad es esta mezcla la que presentó la mayor degradación por escisiones de cadena durante su procesado, lo cual se evidencia a través de este espectro infrarrojo. Estos cambios se podrían atribuir a: a) el ambiente químico vibracional alrededor del carbonilo del PLA, con una mayor concentración de grupos carbonilo asociados a ácidos carboxílicos (alrededor de 1.750 cm^{-1} de número de onda) y b) otras modificaciones químicas que pudo sufrir el enlace éster original del PLA como consecuencia de la reacción entre los grupos carbonilo del anhídrido maleico, presentes en el agente compatibilizante y los grupos diol del agente de modificación de la arcilla (alrededor de 1.765 cm^{-1} de número de onda).

4.5. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET)

Entre los factores a considerar en la distribución de tamaños de partícula de la fase dispersa de mezclas inmiscibles de polímeros se encuentra la relación de viscosidades de la fase dispersa y la matriz (PLA), la cual se ve afectada por la degra-

dación de la fase PLA durante el procesado. La viscosidad newtoniana sin efectos de degradación determinada en un reómetro dinámico del PLA sin procesar fue de $1.119\text{ Pa}\cdot\text{s}$ a 200°C y 10 rad/s de frecuencia. La relación $(\eta_{FD}/\eta_{PLA}(0))$, viscosidad de la fase dispersa (η_{FD}) y la viscosidad del PLA (η_{PLA}) sin tomar en cuenta el efecto de la degradación del PLA, es decir la viscosidad a tiempo cero a 200°C y 10 s^{-1} de velocidad de deformación, se encuentra alrededor de $0,54$ a 10 rad/s . A mayores velocidades de deformación esta relación disminuye debido al mayor carácter pseudoplástico del PEBD en comparación con el PLA. Sin embargo, la degradación termo-mecánica de la fase PLA en el mezclador a 200°C aumenta esta relación de viscosidades en gran proporción y por ende, los tamaños de partícula de la fase dispersa.

Además, los menores esfuerzos de corte de la matriz (PLA) generados en el mezclador (debido a las bajas viscosidades de la fase PLA por las escisiones de cadena) también aumentarían los tamaños de partícula de la fase dispersa. En general, el rango óptimo en estas relaciones de viscosidades (fase dispersa-matriz) para obtener adecuados tamaños de partícula de la fase dispersa en mezclas inmiscibles se encuentra entre $0,3$ y 1 [4]. En la Figura 2 se presentan las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) de las mezclas. En todas las mezclas sin carga se encontraron elevados tamaños de partícula de la fase dispersa.

Al comparar los tamaños de partícula en las mezclas sin carga (PLA/PEBD1 y PLA/PEBD2), se esperaría un menor tamaño en la mezcla preparada con el terpolímero funcionalizado con anhídrido maléico (SEBSf) ya que posee la mayor viscosidad intrínseca (menor degradación) y un mayor grado de funcionalización del agente compatibilizante (Tablas 1 y 2). Sin embargo, este material posee la más alta viscosidad y su tiempo de difusión (migración hacia la fase dispersa) debe ser mayor en comparación con el PEmf funcionalizado de menor viscosidad (Tabla 2). Además, el menor valor en el módulo de almacenamiento del PEmf en comparación con el SEBSf (Tabla 2) permite un mayor estiramiento de la fase dispersa rodeada del agente compatibilizante durante el mezclado y por ende, menores tamaños.

Por lo tanto el PEmf tiene una mayor eficiencia como agente emulsificante que el SEBSf

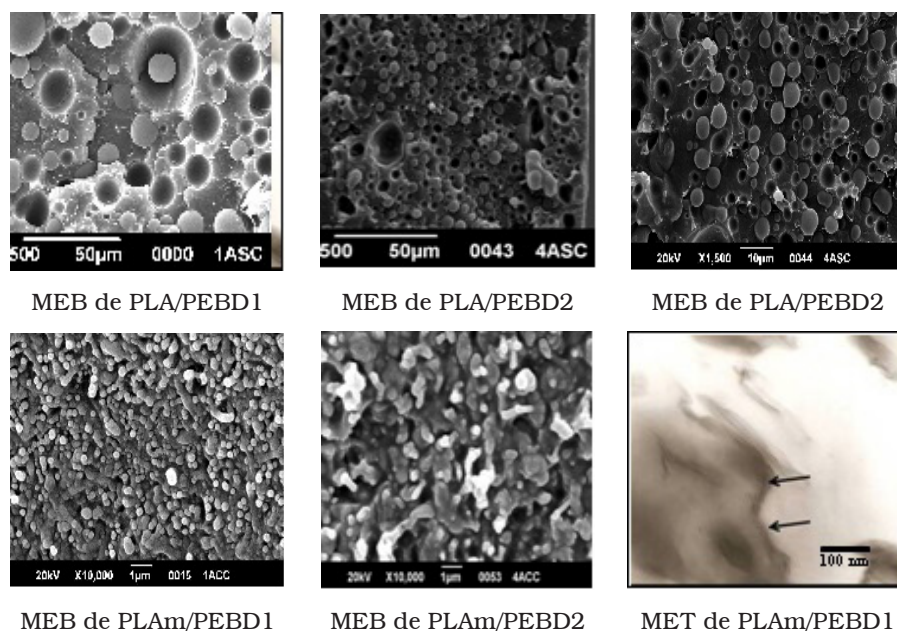


Figura 2. Microscopia Electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET) de las mezclas.

en las mezclas sin montmorillonita. Es de hacer notar la presencia de huecos en las micrografías de las mezclas sin carga, debido a la insuficiente adhesión entre la matriz y la fase dispersa. En el proceso de fractura criogénica, algunas partículas de la fase dispersa son expulsadas por esta insuficiente adhesión.

Con respecto a las mezclas con carga (PLAm/PEBD1 y PLAm/PEBD2), el tipo de morfología obtenida por MEB en donde se observa una elevada cantidad de dominios dispersos en una menor proporción de fase continua es considerablemente diferente a la encontrada en las mezclas sin carga. Esta diferencia en morfologías sólo puede explicarse por un cambio de fases durante el proceso de mezclado ya que se añadió igual cantidad de fase minoritaria en todas las mezclas. En ambas mezclas con montmorillonita, el material en menor proporción (PEBD) se convierte en fase continua.

Este proceso podría atribuirse a los elevados aumentos de viscosidad del material en mayor proporción (PLA con montmorillonita) con respecto a la viscosidad del componente de menor cantidad (PEBD) durante el mezclado. Como se dijo con anterioridad estos elevados aumentos de viscosidad se deben a las interacciones presentes entre el agente de modificación de la nanocarga

y los grupos carbonilo del agente compatibilizante [19-21]. Se tienen mayores interacciones en la mezcla PLAm/PEBD1 que en la mezcla PLAm/PEBD2 debido al mayor grado de funcionalización del SEBSf y por lo tanto, una gran reducción en tamaños. Este tipo de morfología no ha sido aún reportada para mezclas de PLA con montmorillonita.

En la Figura 2 también se muestra la localización de la arcilla montmorillonita en la mezcla con montmorillonita PLAm/PEBD2 obtenida por microscopía electrónica de transmisión (MET). La localización definitiva o temporal de la nanocarga en la interfase matriz-fase dispersa es un mecanismo necesario para asegurar la reducción del tamaño de la fase minoritaria y se debe a la presencia de interacciones entre la carga y el agente compatibilizante [19-21]. Esta carga forma una especie de cáscara rígida alrededor de las gotas de la fase dispersa, modificando fuertemente su capacidad de deformación y cavitación.

4.6. Propiedades de tracción

El PLA es un material de naturaleza frágil y a temperatura ambiente se encuentra en estado vítreo, por lo que exhibe alto esfuerzo a la ruptura y módulo elástico pero baja elongación a la rup-

tura [3, 6, 12, 22]. Las propiedades de tracción, módulo de Young's, esfuerzo (σ_r) y elongación hasta la ruptura (ϵ_r) se presentan en la Tabla 1 para los materiales estudiados. El módulo de Young's y el esfuerzo a la ruptura para todas las mezclas sin carga son menores que los obtenidos para el PLA sin procesar atribuible a los menores valores en estas características del PEBD. El grado de funcionalización de los agentes compatibilizantes, los valores en las propiedades de tracción de los componentes, los tamaños de partícula de la fase dispersa y las interacciones entre matriz y fase dispersa son factores fundamentales en la ductilidad de mezclas inmiscibles [4, 5]. Los resultados obtenidos se asocian a los menores valores en los tamaños de partícula de la fase dispersa y a la mayor eficiencia del PEMf utilizado en la mezcla PLA/PEBD2. Las mezclas de PLA sin montmorillonita con diversas fases dispersas han sido estudiadas, con mayor ductilidad en mezclas de PLA con polietilenos metalocénicos y/o copolímeros de PLA [9-11, 15].

Por otra parte, los bajos valores en el módulo elástico del nanocompuesto de PLA y de las mezclas con montmorillonita se deben posiblemente a la degradación de la matriz de PLA durante el procesado y al tipo de morfología obtenida. Resultados similares han sido encontrados en otras investigaciones en nanocompuestos de PLA con montmorillonita [9, 22]. No obstante, el tipo de morfología obtenida y la presencia de la carga en la interfase matriz-fase dispersa (localización de la carga en el componente con mayor polaridad) esto es en el agente compatibilizante, reduce la eficiencia de éste y por ende una menor elongación a la ruptura en las mezclas con carga en comparación a aquellas sin carga. No obstante, la elongación a la ruptura de las mezclas con carga es mayor que aquella del nanocompuesto de PLA. La mezcla con las mejores propiedades de tracción y ductilidad es aquella sin carga con el PEMf como agente compatibilizante.

5. Conclusiones

El procesado del PLA produjo la degradación termo-mecánica del polímero y una abrupta disminución del peso molecular viscosimétrico de la fase PLA en los diferentes materiales. Los elevados tamaños de partícula de la fase dispersa en las mezclas sin carga y los bajos valores en las

propiedades de tracción fueron atribuidos a esta degradación durante el procesado. Las mayores elongaciones y esfuerzos a la ruptura fueron obtenidos en las mezclas sin carga con PEBD como fase dispersa, independientemente del tipo de compatibilizante usado. Los bajos valores en las propiedades de tracción de las mezclas con montmorillonita se deben a la degradación durante el procesado de la fase PLA y al tipo de morfología obtenida que no ha sido aún reportada. La mezcla con las mejores propiedades de tracción y ductilidad es aquella sin carga con el PEMf como agente compatibilizante. En el presente trabajo queda en evidencia la importancia de considerar la degradación durante el procesado y su influencia en la morfología y en las propiedades de tracción de mezclas de PLA.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Decanato de Investigación y Desarrollo, Grupo de Polímeros II (G-014) y a los Laboratorios "E" y "B" de la Universidad Simón Bolívar. También agradecen al Dr. José María Pastor de la Universidad de Valladolid por el suministro del PLA.

Referencias

1. Ray S S., Okamoto M.: "Polymer/Layered silicate nanocomposites; a review from preparation to processing". Prog. Polym Sci. Vol. 28, (2003) 1539-1641.
2. Koo J. H.: "Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications". Manasreh O. (Eds), McGraw-Hill Nanoscience and Technology Series, New York, 2011.
3. Singh S., Ghosh A. K., Maiti S. N., Raha S., Gupta R.K., Bhattacharya S.: "Morphology and Rheological Behavior of Poly(lactic Acid)/Clay Nanocomposites". Polym. Eng. Sci. Vol. 52, (2012) 225-252.
4. Robeson L. M.: "Polymer Blends". Hanser Gardner Publications INC., Munchen, 2007.
5. Han D. C.: "Rheology and Processing of Polymeric Materials Volume 1 Polymer Rheology". Oxford University Press, Oxford, 2007.
6. Lim L. T., Auras R., Rubino M.: "Processing Technologies for Poly (lactic acid)". Prog. Polym. Sci. Vol. 833,(2008) 820-852.

7. Liu X., Zou Y., Li W., Cao G., Chen W.: "Kinetics of thermo-oxidative and thermal degradation of poly (D, L-lactide) (PDLLA) at processing temperatures". *Polym. Degrad. Stab.* Vol. 91, (2005) 3259-3265.
8. Signori F., Coltelli M. B., Bronco S.: "Thermal degradation of poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing". *Polym. Degrad. Stab.* Vol. 94, (2009) 74-82.
9. Rosales C, Sabino M, Perera R, Rojas H, Romero N. "Estudio de mezclas de poli (ácido láctico) con polipropileno y nanocompuestos con montmorillonita" *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales.* (2013) en prensa.
10. Ho CH, Wang CH, Lin CI, Lee YD. "Synthesis and characterization of TPO-PLA copolymer and its behavior as compatibilizer for PLA/TPO blends". *Polymer.* Vol. 49, (2008) 3902-3910.
11. Liu H., Zhang J.: "Research Progress in Toughening Modification of Poly (lactic acid)". *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* Vol. 49, No 15, (2011) 1051-1083.
12. Henton D. E., Gruber P, Lunt J., Randall J.: "Polylactic Acid Technology. In: Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. (eds.), *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*". CRC Press Inc., USA (2005), 527-578.
13. Dorgan J. R., Janzen J., Knauss D., Hait S. B., Limoges B. R., Hutchinson M. H.: "Fundamental solution and single-chain properties of polylactides". *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.* Vol. 43, (2005) 3100-3111.
14. Moad, G.: "The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusión". *Prog. Polym. Sci.* Vol. 24, (1999) 1527-1528.
15. Nuñez K., Rosales C., Perera R., Villarreal N., Pastor J. M.: "Poly(lactic acid)/Low-Density Polyethylene Blends and Its Nanocomposites Based on Sepiolite". *Polym. Eng. Sci.* Vol. 52, (2012) 988-1004.
16. Perera R., Rosales C., Albano C., Silva P.: "Main-Chain Modification as a Result of Polyolefin Functionalization by Different Techniques", Taylor JC., (eds.). *Research Trends*, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2010.
17. Ko S. W., Gupta R. K., Bhattacharya S. N., Choi H.: "Rheology and Physical Characteristics of Synthetic Biodegradable Aliphatic Polymer Blends Dispersed with MWNTs". *Macromol. Mater. Eng.* Vol. 295, (2010) 320-328.
18. Zaidi L., Bruzaud S., Bourmaud A., Médéric P, Kaci M., Grohens Y.: "Relationship Between Structure and Rheological, Mechanical and Thermal Properties of Polylactide/Cloisite 30 B Nanocomposites". *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 116, (2010) 1357-1365.
19. Fenouillot F, Cassagnau P, Majesté J. C.: "Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends". *Polymer.* Vol. 50, (2009) 1333-1350.
20. Martins C.G., Larocca N. M., Paul D. R., Pessan L. A.: "Nanocomposites formed from polypropylene/EVA blends". *Polymer* Vol. 50, (2009) 1743-1754.
21. Leu Y. Y., Mohd Ishak Z. A., Chow W. S.: "Mechanical, thermal and morphological properties of injection molded poly (lactic acid)/SEBS-g-MAH/organo-montmorillonite nanocomposites". *J. Appl. Polym. Sci.* Volume 124, No 2, (2012) 1200-1207.
22. Jollands M., Gupta R. K.: "Effect of Mixing Conditions on Mechanical Properties of Polylactide/Montmorillonite Clay Nanocomposites". *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 118, (2010) 1489-1493.

Recibido el 8 de Mayo de 2013

En forma revisada el 12 de Mayo de 2014