

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

MARACAIBO - VENEZUELA



Una Revista Internacional Arbitrada
que está indizada en las publicaciones
de referencia y comentarios:

- Science Citation Index (SCIExpanded)
- Compendex
- Chemical Abstracts
- Metal Abstracts
- World Aluminium Abstracts
- Mathematical Reviews
- Petroleum Abstracts
- Zentralblatt Für Mathematik
- Current Mathematical Publications
- MathSci (online database)
- Revenct
- Materials Information
- Periódica
- Actualidad Iberoamericana

Effects of Processing Degradation on Properties of Poly (Lactic Acid) Composites Based on Montmorillonite and Sepiolite

Carmen Rosales^{1*}, Carlos Villavicencio², Marco Sabino³, Rosestela Perera¹, Héctor Rojas⁴.

*1: Dpto. de Mecánica, GPUSB II, 2: Coordinación de Química. 3: Dpto. de Química, B⁵IDA, 4: Laboratorio de Materiales y Manufactura "E". Universidad Simón Bolívar. Apdo. 89000, Valle de Sartenejas, Caracas, Venezuela
Teléfono: 0212-9064060, Fax: 0212-9064062 * e-mail: crosales@usb.ve*

Abstract

Composites of poly (lactic acid) (PLA) with sepiolite and montmorillonite were prepared. The influence of degradation during PLA processing and the incorporation of two surfactant agents on the sepiolite was studied in terms of the composites' intrinsic viscosities, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM). Tensile properties were also determined from injection-molded specimens. During melt processing, the PLA phase displayed thermo-mechanical degradation through a significant decrease of its molecular weight. Results unfolded that PLA composites with modified sepiolite have similar tensile properties to those of neat PLA and lower values in tensile properties were obtained in the PLA/montmorillonite nanocomposite. The thermal stability of the PLA/modified sepiolite composites measured through TGA in inert atmosphere, both before and after hydrolytic degradation, was lower than those of processed PLA and PLA/montmorillonite nanocomposite. A nanocomposite of PLA based on unmodified sepiolite was also prepared which showed similar tensile properties and a higher degree of hydrolytic degradation than that of neat PLA in alkaline pH. These results open new application possibilities for PLA/sepiolite nanocomposites with a high biodegradability potential (higher than that of neat PLA) and good tensile properties.

Keywords: poly(Lactic acid) composites; sepiolite; surfactants; montmorillonite; tensile properties.

Influencia de la Degradación durante el Procesado en las Propiedades de un Material Compuesto Poli (Ácido Láctico) con Montmorillonita y Sepiolitas

Resumen

Se prepararon compuestos de poli (ácido láctico) (PLA) usando sepiolita y montmorillonita como cargas. Se estudió la influencia de la degradación del PLA durante el procesado y de incorporar dos tipos de agentes surfactantes a una sepiolita en las propiedades de estos compuestos. Para ello se emplearon las técnicas de viscosimetría en solución, difracción de rayos X, análisis termo-gravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía electrónica de barrido y transmisión. También se determinaron las propiedades mecánicas bajo tracción. Durante el procesado en el estado fundido se produjo la degradación termo-mecánica de la fase PLA que se manifestó como una disminución considerable de su peso molecular. Los resultados mostraron similares valores de resistencia a la tracción y módulos de elasticidad de los compuestos PLA/sepiolita modificadas que aquellos del PLA puro y los valores más bajos de propiedades mecánicas los arrojó el nanocompuesto de PLA/montmorillonita. A su vez, la estabilidad térmica medida mediante análisis termogravimétrico (TGA) de los compuestos con las sepiolitas modificadas, antes y después de someterlas a degradación hidrolítica, mostró los menores valores. Estos resultados permiten abrir nuevas posibilidades de aplicaciones para los nanocompuestos de PLA con sepiolita con un alto carácter de biodegradabilidad (mayor que la del PLA puro) y buenas propiedades de tracción.

Palabras Clave: compuestos de poli (ácido láctico); sepiolita; surfactantes; montmorillonita; propiedades de tracción.

1. Introducción

El poli (ácido láctico) (PLA) es un material con buenas propiedades mecánicas y térmicas y con una excelente biocompatibilidad. Sin embargo su degradación en compostaje puede tardar más de un año [1]. Otra de las desventajas del uso del PLA en estado fundido, es su tendencia a sufrir degradación hidrolítica, termo-mecánica y termo-oxidativa, a consecuencia de humedad, altas temperaturas, oxígeno y tiempos de exposición a estos agentes durante el procesado. La degradación térmica del PLA durante el procesado desde el fundido ha sido estudiada en diferentes condiciones [2,3]. Por otra parte, los nanocompuestos de matrices poliméricas con arcillas han sido desarrollados para mejorar las propiedades mecánicas de aquellas, así como también sus propiedades térmicas y de permeación a los gases, entre otras [4,5]. Nanocompuestos de polímeros con sepiolitas, ya sean naturales u orgánicamente modificadas por adsorción de sales de amonio y amina o por injertos de silano han sido ampliamente reportados [6-8].

En este sentido, se estudió la influencia de la degradación de la fase PLA durante el procesado de los compuestos con montmorillonita (Cloisite 30B) y sepiolita natural en sus propiedades térmicas (DSC y TGA), de tracción y en la degradación hidrolítica a 96 horas y a condiciones de pH básico. Además se estudió el efecto de usar dos tipos de agentes surfactantes, uno catiónico (bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB) y el otro no iónico (polioxietileno octilfeniléter, Triton X-100), en la modificación de la arcilla sepiolita.

2. Parte Experimental

2.1.- Materiales.

En el presente proyecto se utilizó como matriz de los diferentes compuestos un poli (DL-ácido láctico) 2002 D de Natureworks. Como cargas se utilizaron una montmorillonita comercial (Cloisite-30B) de Southern Clay y una sepiolita comercial (Pangel HV CDT-11) suministrada por Tolsa S.A. Esta última fue modificada con dos tipos de surfactantes, bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB ($C_{19}H_{42}NBr$) y polioxietileno octilfeniléter, Triton X-100 ($C_{94}H_{182}O_{41}$) suministrados por Hopkin & Williams y Riedel-de Haën, respectivamente.

2.2.- Modificación de la sepiolita y preparación de los compuestos

En la modificación de la sepiolita con los surfactantes, se prepararon soluciones a una concentración 0,01 M de cada surfactante [$> CMC$], donde CMC es la concentración de micela crítica. Luego se mezclaron en suspensión 20

g de la sepiolita en 200 mL de cada solución (en relación 1:10). Posteriormente, el sólido suspendido fue filtrado al vacío y lavado para eliminar el exceso de surfactante, y secado a 100°C durante 24 horas.

Los compuestos de PLA se elaboraron en una extrusora doble tornillo corrotante marca Berstorff/ECS 25 a una temperatura de boquilla de 200°C y 100 rpm (PLAe). La carga se añadió en el segundo puerto de la extrusora en la zona de transporte del material. Luego, de los gránulos extrudados se fabricaron probetas en una máquina de inyección HXL65 - W5 Haixiong a 200°C (PLAp1) y a 230°C (PLAp2). Para estudiar el efecto del procesado en las propiedades del PLA, también se prepararon probetas por inyección a 200°C (PLAi) con el PLA sin procesar (PLA_{sp}). Es de hacer notar que todos los materiales se secaron a 50°C en un horno de vacío por un período de 24 horas antes y después de ser procesados, y también antes de su caracterización.

2.3 Ensayos de degradación hidrolítica

La degradación hidrolítica de los compuestos de PLA se realizó durante 96 horas bajo reflujo (usando un montaje en serie de un sistema Soxhlet) de una solución buffer de fosfato de sodio (Na_2HPO_4) 0,05 M e hidróxido de sodio 0,1 M, a pH 11.

2.4.- Caracterización

La viscosidad intrínseca del PLA sin procesar (PLA_{sp}) y del PLA procesado en diferentes equipos y condiciones, del PLA procesado primero por extrusión a 200°C y luego por inyección a 200°C (PLAp1) o a 230°C (PLAp2), y de los compuestos con sepiolita natural (PLA/Sep) y montmorillonita (PLA/Cloi-30B) se determinaron por viscosimetría capilar en solución usando cloroformo. Se usó un viscosímetro Ubbelohde Schott-Gerate. Se evaluaron a temperatura constante un total de cinco muestras. Es de hacer notar que las arcillas (sepiolita natural y montmorillonita) se eliminaron de los compuestos mediante un filtrado previo y secado de las respectivas soluciones en cloroformo. Se calculó el peso molecular viscosimétrico (M_v) a partir de la ecuación de Mark-Houwink, considerando las constantes $k = 1,31 \times 10^{-2}$ mL/g y $a = 0,759$ [8]. La morfología de los compuestos se estudió usando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6390 y un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM-1220. Para obtener los difractogramas de rayos X de las arcillas se utilizó un equipo marca Philips PW 3710 con un ánodo de Cu a una longitud de onda de 0,1541 nm.

Para el estudio de las propiedades térmicas de las muestras se utilizó un equipo DSC 2 marca Perkin Elmer. Se llevó a cabo un primer barrido de calentamiento y borrado de la memoria cristalina a 200 °C, un enfriamiento controlado

y un segundo barrido de calentamiento a una velocidad de 20°C/min. También se realizó un análisis termogravimétrico del PLA sin procesar (PLA_{sp}) y procesado (extrudido e inyectado) (PLA_{p2}), de los compuestos de PLA y de las muestras hidrolizadas, usando un equipo TGA 7 marca Perkin Elmer. Se usó un barrido de temperatura en nitrógeno (N₂) a 10°C/min. Se hicieron pruebas de tracción uniaxial al PLA inyectado (PLA_i), y al PLA_{p2} y a los diferentes compuestos, empleando una máquina de ensayos universales marca Lloyd Instruments. Se evaluaron un total de cinco muestras por material, con una velocidad de desplazamiento de mordazas de 5 mm/min a 25°C.

3. Resultados

La sepiolita es una arcilla mineral con una capacidad de intercambio catiónico de 30 meq/100/g cuya fórmula química es $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 8H_2O$ y su estructura contiene filamentos de filosilicatos [6, 7, 9]. Las dimensiones de una fibra de sepiolita varían entre 0,2 a 3 µm en longitud, 10-30 nm de ancho y 5-10 nm de espesor. Tiene un área

superficial de 300 m²/g [8] y una elevada concentración de grupos silanoles superficiales, fácilmente disponibles para las reacciones de acoplamiento con los polímeros y/o surfactantes orgánicos. Esta alta densidad de los grupos silanol (2,2 grupos/100 Å²) sugiere que otras fuerzas, tales como enlaces de hidrógeno e interacciones de van der Waals estén involucradas en los fenómenos de adsorción interfacial [6, 7]. Por otra parte, el surfactante no-iónico Triton X100 está compuesto por un grupo hidrofóbico (4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-fenil) y un grupo hidrofílico (una larga cadena alquímica y grupos hidroxilos) y el catiónico CTAB, también está compuesto por una larga cadena alquímica y un grupo amina. En la Figura 1 se muestran las micrográficas obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras de sepiolita utilizadas. En estas micrográficas se evidencia el mayor tamaño de los aglomerados de la sepiolita sin modificar debido a interacciones partícula-partícula de la arcilla. El menor tamaño a nivel micrométrico de las sepiolitas modificadas se debe a la disminución de estas interacciones debido a la adsorción de las moléculas del surfactante en su superficie.

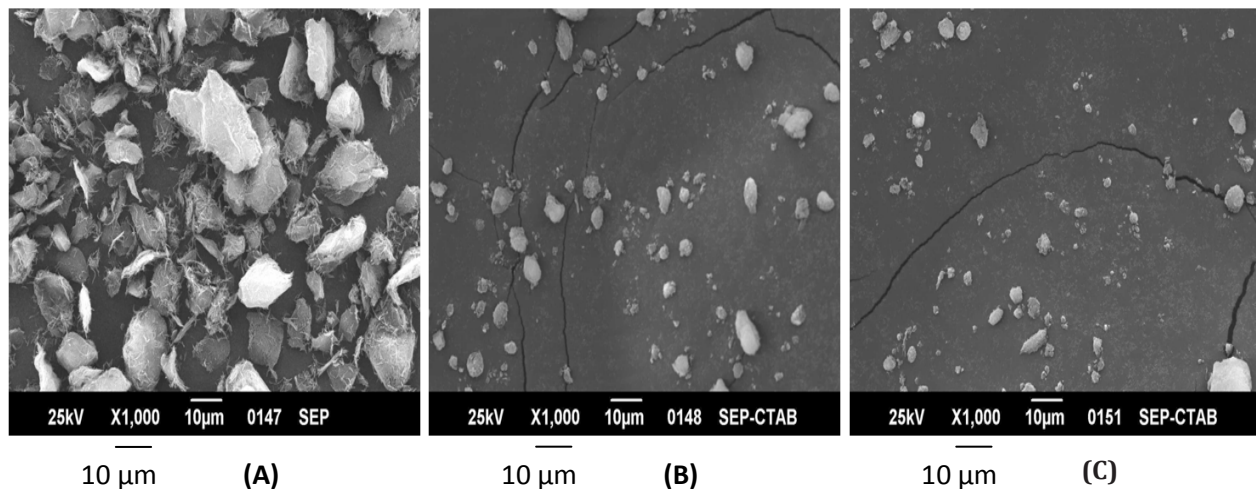


Figura 1. Micrográficas SEM de las muestras de sepiolita: A) Sepiolita natural (sin modificar), B) Sepiolita modificada con CTAB y C) Sepiolita modificada con Triton X100.

Se determinó que los surfactantes empleados no forman parte de la estructura cristalina del mineral ya que se encontraron iguales patrones de difracción de rayos X de las sepiolitas utilizadas (éstos no se presentan por razones de espacio). Liu y colaboradores [7] atribuyen el fenómeno de adsorción del CTAB a las atracciones electrostáticas entre los grupos amonio de éste con los grupos hidroxilos en la superficie de la sepiolita. De igual manera deben existir interacciones entre los grupos carbonilos del surfactante TX100 con los grupos hidroxilos de la sepiolita. En la Tabla

1 se reporta la nomenclatura usada, la proporción efectiva de carga determinada mediante TGA y las propiedades térmicas determinadas por DSC de los materiales: temperaturas y entalpías de cristalización y fusión picos (T_c, T_f, ΔH_c y ΔH_f) y el porcentaje de cristalinidad inducida (CI) en la matriz PLA. Este último se determinó por diferencia entre las entalpías de fusión y cristalización en frío de la fase PLA y fue corregido por la cantidad de arcilla empleada según lo reportado por Chieng y colaboradores [10] y Benali y colaboradores [11].

Tabla 1.
Nomenclatura de los compuestos, proporción de carga y propiedades térmicas

Material	Carga (%)	Tcf (°C)	ΔH_c (J/g)	Tfp (°C)	ΔH_f (J/g)	CI (%)	Tg (°C)
PLAp2	-	134	-10	156	11	1,1	65
PLA/Sep	3,4	-	-	152	0,7	0,8	62
PLA/Sep-CTAB	3,9	120	-22	151	25	3,3	62
PLA/Sep-TX100	3,7	124	-17	151	20	3,3	62
PLA/Cloi-30B	3,6	127	-16	153	21	4,4	62

4. Discusión

4.1.- Degradación durante el procesamiento del PLA y sus compuestos

El procesamiento del PLA a altas temperaturas estuvo sujeto a la adsorción de humedad en la tolva de alimentación de la extrusora (a pesar de haber sido secado), que en combinación con el tiempo de residencia promedio y el efecto

de la cizalla impuesta durante el procesamiento hicieron posible la degradación termo-oxidativa, mecánica e hidrolítica del polímero, conllevando a una considerable disminución de su peso molecular. En la Tabla 2 se presentan los pesos moleculares viscosimétricos (Mv) del PLA sin procesar (PLA_{sp}), del PLA utilizando diferentes equipos y condiciones de procesamiento, del PLA procesado primero por extrusión a 200°C y luego por inyección a 200°C (PLA_{p1}) o a 230°C (PLA_{p2}) y de los compuestos de PLA con sepiolita natural y montmorillonita (PLA/Sep y PLA/Cloi-30B).

Tabla 2.
Peso molecular viscosimétrico (Mv) del PLA, del PLA procesado y sus compuestos

Material	PLA _{sp}	PLA _i	PLA _e	PLA _{p1}	PLA _{p2}	PLA/Sep	PLA/Cloi-30B
Mv x 10 ⁻⁴ (g/mol)	10,2	7,9	5,1	4,01	2,01	2,2	1,6

En la extrusora hay una reducción del peso molecular viscosimétrico de 50 % del PLA moldeado por extrusión (PLA_e) con respecto al PLA sin procesar (PLA_{sp}). Para mayores tiempos de residencia en el moldeo por extrusión (PLA_e) se obtiene una mayor degradación térmica del PLA que el PLA inyectado a 200°C (PLA_i). En estudios previos se han encontrado resultados similares [2, 3]. Liu et al. [2] determinaron con la técnica de 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 durante el procesamiento hay un aumento de la concentración de los grupos carboxílicos terminales en los oligómeros del PLA que catalizan su descomposición [4].

4.2.- Propiedades térmicas

Las arcillas se alimentaron a la extrusora en un puerto adicional de dosificación abierto a la atmósfera, lo que permite una mayor adsorción de humedad por su mayor carácter hidrofílico con respecto al PLA. Hay otras variables a tener en cuenta en el procesamiento de compuestos de PLA: temperatura, tiempo de residencia, adsorción de humedad, esfuerzos de corte y cantidad de arcilla. Estas influyen notablemente en las interacciones PLA-arcilla y en la degradación hidrolítica y térmica de la fase PLA en el compuesto.

El grado de cristalinidad que puede alcanzar el PLA utilizado está determinado por su peso molecular y el contenido de impurezas del enantiómero DL-láctico. Proporciones de tan sólo un 4 % mol del enantiómero D reduce la velocidad de cristalización en las condiciones

usuales de procesamiento [3, 4]. En la Tabla 1 se presentan las temperaturas de cristalización en frío (T_{cf}) y de fusión pico (T_{fp}), las entalpías de cristalización en frío (ΔH_{cf}) y de fusión (ΔH_f) de los materiales y el porcentaje de cristalinidad inducida (CI) del PLA procesado y de los compuestos de PLA. El PLA 2002 D es un polímero amorfo; por lo cual en este material no se encontraron evidencias de procesos de cristalización. Sin embargo, durante la fusión, en el segundo calentamiento, se apreció la formación de cristales durante el ensayo del PLA procesado y de todos los compuestos de PLA con las arcillas modificadas (cristalización en frío y fusión). Debido a la degradación durante el procesamiento, los segmentos de cadenas más cortos, con menor cantidad de enredos y con mayor movilidad molecular a las temperaturas del ensayo pueden reorganizarse, de un estado desordenado a uno más ordenado, ocasionando la formación de estructuras cristalinas (cristalización inducida por ruptura) morfológicamente diferentes en tamaño y orden.

En el compuesto de PLA con la sepiolita sin modificar (PLA/Sep), las interacciones sepiolita-sepiolita disminuyen la proporción de silanoles superficiales en la superficie de la arcilla como se reportó con anterioridad y por lo tanto hay menor degradación y cristalinidad inducida, aunque los esfuerzos de corte en el proceso de extrusión reducen el tamaño de los aglomerados de la sepiolita sin modificar. En

aquellos compuestos elaborados con las arcillas modificadas se observa una reducción de las temperaturas de fusión pico (T_{fp}) y de cristalización en frío (T_{cf}), un aumento en las entalpías de fusión (ΔH_f) y de cristalización en frío (ΔH_{cf}) y un aumento de la cristalinidad inducida (CI) con respecto al PLA procesado. Estos resultados indican una mayor degradación durante el procesamiento de estos materiales en comparación al PLAp2. Resultados similares han sido encontrados en otras investigaciones de nanocompuestos de PLA [4, 6, 10, 11]. También se encontró una ligera disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g) en los diferentes compuestos (ver Tabla 1), lo cual es característico de procesos degradativos en poliésteres [12].

El estudio térmico de los materiales poliméricos es usualmente realizado por análisis termogravimétrico en atmósfera inerte (N_2). La masa de la muestra debida a la degradación y formación de productos volátiles se registra como una función de la temperatura [4]. En la Tabla 3 se reportan las temperaturas de inicio de descomposición al 5 % de pérdida de masa (T_i 5 %), la temperatura de máxima velocidad de degradación (T_m) y la pérdida de masa a 350°C (ΔM_{350}) antes y después de la degradación hidrolítica (DD). En esa misma tabla se muestran las propiedades de tracción del PLA inyectado y procesado (PLAi y PLAp2), y de los compuestos de PLA.

Tabla 3.
Propiedades térmicas (TGA) y de tracción de los materiales

Material	Ti (5 %) (°C)	Tm (°C)	ΔM_{350} (%)	$E \pm 0,2$ (GPa)	$\sigma_r \pm 2$ (MPa)	Ti (5 %) DD (°C)	ΔM_{350} DD (%)
PLA _{sp}	349	376	5,2	-	-	324	17,8
PLA _i	341	369	10,1	3,1	54	-	-
PLA _{p2}	332	359	17,1	3,0	51	-	-
PLA/Sep	344	353	12,5	3,3	55	257	64,8
PLA/Sep-CTAB	322	349	19,3	3,3	55	253	76,9
PLA/Sep-TX100	327	346	19,0	3,2	57	249	70,2
PLA/Cloi-30B	326	350	20,3	2,2	33	293	36,5

El PLA sin procesar (PLA_{sp}) presentó la mayor estabilidad térmica, en términos de T_i , T_m y ΔM_{350} . Existe una mayor reducción en las temperaturas de inicio (T_i) y máxima (T_m) y un mayor incremento en la pérdida de masa (ΔM_{350}) en el PLA procesado (PLA_{p2}) con respecto al PLA inyectado (PLA_i) y al PLA_{sp}. La mayor proporción de grupos carboxílicos terminales generados en la degradación durante el procesamiento disminuyen esta estabilidad, lo que explica los resultados obtenidos tanto para el PLA_i como para el PLA_{p2} (ver Tabla 3). En los compuestos de PLA con arcillas hay que tener en cuenta otras variables. La degradación térmica del compuesto de

PLA con sepiolita (PLA/Sep) es mayor que la del PLA_{sp} y menor que la del PLA_{p2}. Además, los otros compuestos de PLA con las arcillas modificadas presentaron una menor estabilidad térmica que el compuesto de PLA/Sep. Liu y colaboradores [7] encontraron un incremento de estabilidad térmica de un nanocompuesto de PLA (preparado en solución) con respecto al PLA virgen y lo atribuyeron a las interacciones entre los grupos silanol (Si-OH) de la sepiolita y los grupos éster del PLA. También encontraron que el CTAB reduce esta estabilidad térmica debido a que la parte hidrofóbica de este material reduce tales interacciones. También el TX100 y

el agente de modificación de la Cloisite 30B poseen una parte hidrofóbica que reducirían la estabilidad térmica de estos compuestos con respecto al compuesto de PLA con sepiolita (PLA/Sep). Así mismo, se ha reportado que las nanoarcillas sirven como punto de acumulación de temperatura y protegen a la matriz polimérica de la degradación térmica cuando se encuentran bien dispersas [4].

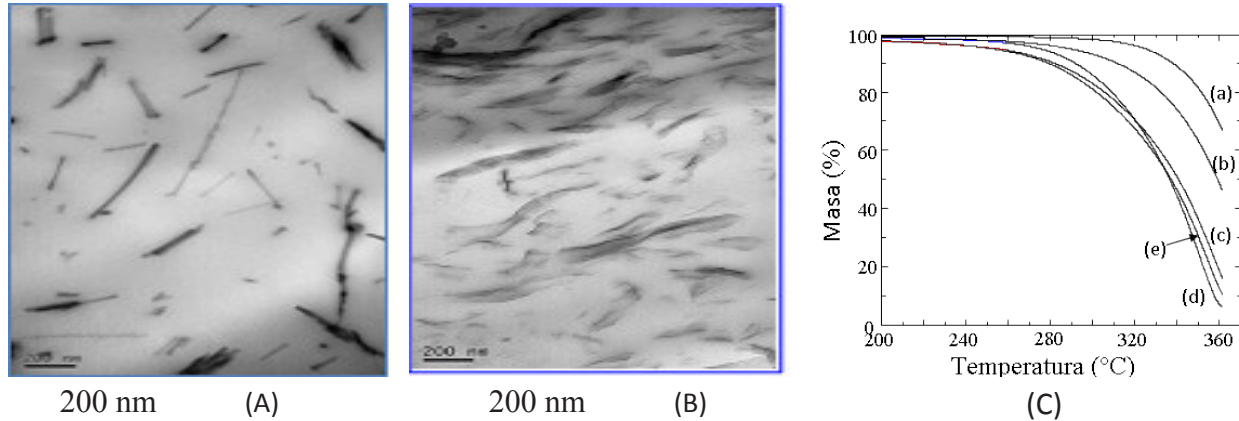


Figura 2. Micrografías TEM: (A): PLA/Sep y (B): PLA/Cloi-30B; y (C): Masa en función de la temperatura de descomposición (TGA) después de la degradación hidrolítica por 96 horas: PLAsp (a), PLA/Cloi-30B (b), PLA/Sep (c), PLA/Sep CTAB (d) y PLA/Sep TX100 (e).

En la Figura 2A se observan estructuras en forma de filamentos de diferente grosor a una escala nanométrica de la sepiolita sin modificar en la matriz del PLA (PLA/Sep). Por el tipo de dispersión y tamaño de la arcilla, este material se puede considerar como un nanocompuesto. En la Figura 2B se observan estructuras intercaladas bajo la forma de tiras o filamentos de forma irregular y aglomerados (tactoides) en el caso del compuesto PLA/Cloi-30B. La reducción del peso molecular de la fase PLA por su degradación durante el procesado disminuye la viscosidad de la matriz (PLA) y por ende los esfuerzos de corte en el proceso de extrusión, lo cual incide negativamente en la dispersión de las arcillas [4, 5]. A su vez, la existencia de interacciones entre los grupos diol presentes en el agente de modificación de la Cloisite 30B, y entre los grupos hidroxilos en la superficie de la sepiolita y el grupo éster en el PLA es lo que permite la difusión del PLA hacia los espacios o “galerías” de la montmorillonita modificada (separación de las capas), y la destrucción de los aglomerados y la formación de fibrillas en el nanocompuesto PLA/Sep. Mejores dispersiones de las arcillas sepiolita sin modificar y montmorillonita (Cloisite 30B) en PLA han sido encontradas en otras investigaciones cuando se procesan en solución o se utilizan menores temperaturas durante los procesos de extrusión y/o inyección [4-7].

4.3.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se realizaron análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) con el objetivo de determinar la dispersión tanto de la sepiolita sin modificar como de la montmorillonita (Cloisite 30B) en los compuestos de PLA. En la Figura 2 se presentan las micrografías obtenidas de ambos compuestos.

4.4.- Propiedades de tracción

En la Tabla 3 se reportan los valores de módulo elástico (E) y esfuerzo a la ruptura (σ) de las muestras de PLA inyectado (PLAi), PLA procesado (PLAp2) y los compuestos de PLA. Tanto el PLAi como el PLA procesado tienen similares valores de esfuerzo a la ruptura y módulo elástico. Ha sido reportado que la disminución del peso molecular de un PLA amorfo induce una cristalización del material (por un aumento en la movilidad molecular) que aumentaría el módulo de elasticidad en el PLAp2 [1]. Además, la incorporación de cargas rígidas, esféricas y no reforzantes a un polímero afecta sus propiedades de tracción. Cuando no existen interacciones entre este tipo de carga y el polímero se obtiene una reducción del esfuerzo a la ruptura y de la elongación a la ruptura y un aumento en el módulo elástico a medida que aumenta el contenido de carga [4]. Los módulos elásticos de los compuestos con sepiolita son muy similares y el esfuerzo a la ruptura promedio es ligeramente mayor que aquel del PLA procesado. El ligero aumento en el esfuerzo a la ruptura de los compuestos de PLA con sepiolita podría deberse a algunas interacciones entre los grupos silanol de la sepiolita y el grupo éster del PLA. Se encontraron similares tamaños de partículas en ambos surfactantes, y en las propiedades tensiles y térmicas (DSC y TGA) de los compuestos de PLA con la sepiolita modificada con estos surfactantes. Por lo anterior no existe influencia apreciable del tipo de surfactante (catiónico

y no-iónico) en las propiedades evaluadas de los compuestos con la sepiolita modificadas. Por otra parte, los menores valores en las propiedades de tracción de los compuestos de PLA con montmorillonita (Cloisite 30B) se deben a la mayor degradación de la matriz PLA durante su procesado y por ende al tipo de morfología obtenido (aglomerados).

4.5.- Degradación hidrolítica a pH 11.

Es relevante destacar que el proceso de hidrólisis se realizó bajo reflujo, lo cual implica un proceso de ebullición para lograr que la solución buffer empleada para la hidrólisis pudiera evaporarse y condensarse. Tanto el PLAsp como los compuestos de PLA presentaron poca pérdida de peso (menor que 1 %) durante el ensayo de hidrólisis. La cinética acelerada de degradación hidrolítica del PLA es relativamente lenta en el tiempo evaluado (96 horas). A su vez, el mecanismo de degradación hidrolítica del PLA procede en dos etapas: el ataque preferencial a las zonas amorfas y luego a las cristalinas. En la primera etapa, aún los productos de degradación no son lo suficientemente pequeños para difundir hacia el medio y por ello la masa se conserva prácticamente constante [12]. Además la formación de oligómeros del poliéster como productos de degradación incrementan la concentración de ácidos carboxílicos en el medio y éstos se encargan de catalizar la reacción hidrolítica [13].

Por consiguiente, a mayor degradación hidrolítica se deberían observar mayores cambios en la estabilidad térmica (TGA) del material y cualquier factor que aumente la degradación hidrolítica del material podría acelerar el proceso degradativo del material en compostaje y en suelos [14].

En la Figura 2C se muestra la masa de la muestra en función de la temperatura de descomposición para el PLA sin procesar y sus compuestos después de la degradación hidrolítica a 96 horas en medio básico de pH 11. La mayor estabilidad térmica después de la degradación hidrolítica a 96 horas en medio básico (mayor T_i (5 %) DD y menor pérdida de masa a 350°C (ΔM_{350} DD) se encontró para el PLA sin procesar (PLAsp) por su menor proporción de ácidos carboxílicos en el medio; este material también presentó la mayor estabilidad después de ser procesado (ver Tabla 3). En esta figura también se observa similar variación de la masa en función de la temperatura para los compuestos de PLA con las sepiolitas (PLA/Sep, PLA/Sep CTAB y PLA/Sep TX100) y mayor estabilidad para el compuesto con montmorillonita (PLA/Cloi-30B) después de la degradación hidrolítica. Además, el porcentaje de pérdidas de masa obtenido a 350°C (ΔM_{350} DD) es superior a 70 % para los compuestos con las sepiolitas modificadas degradados a 96 horas y a pH 11 (ver también Tabla 3). Tal comportamiento puede explicarse por el alto carácter hidrofílico de las sepiolitas en comparación con la arcilla Cloisite 30B que permite a las moléculas de agua difundir más fácilmente dentro de la fase PLA para desencadenar la degradación hidrolítica de la matriz [15].

Por los resultados obtenidos, el nanocompuesto de PLA con sepiolita permite disponer de un material con buenas propiedades tensiles y mayor degradación hidrolítica (mayor biodegradabilidad que el PLA sin procesar en una primera etapa).

5. Conclusiones

Al utilizar diferentes equipos y condiciones en el procesado del PLA para preparar los compuestos se produjo la degradación termo-mecánica del polímero que se manifestó como una considerable disminución de su peso molecular. El tipo de surfactante utilizado para modificar la sepiolita no tuvo influencia en las propiedades evaluadas de los compuestos. Sin embargo, el nanocompuesto de PLA con montmorillonita mostró los menores valores en las propiedades de tracción, debido a su mayor degradación durante el procesado. No obstante, la estabilidad a la degradación térmica en atmósfera inerte medida por TGA de los compuestos con la sepiolita modificada (antes y después de haberlos sometido a la degradación hidrolítica a pH 11) es menor que la del PLA sin procesar y que la del nanocompuesto de PLA con montmorillonita. Los compuestos de PLA con sepiolita natural y con esta arcilla modificada arrojaron similares valores en las propiedades de tracción que el PLA sin procesar (PLAsp) y mostraron mayor degradación hidrolítica por 96 horas a pH 11 que el PLAsp y que el compuesto de PLA con montmorillonita. Estos resultados permiten inferir nuevas aplicaciones para estos nanocompuestos de PLA con sepiolita natural con un alto carácter de biodegradabilidad (mayor que la del PLA puro) y buenas propiedades de tracción.

6. Agradecimientos

Los autores agradecen al Decanato de Investigación y Desarrollo, al Grupo de Polímeros II (G-014), al grupo B5IDA (GID-60) y a los Laboratorios "E" y "B" de la Universidad Simón Bolívar. También agradecen al Dr. José María Pastor de la Universidad de Valladolid.

7. Referencias

- [1] Henton D. E., Gruber P., Lunt J., Randall J.: "Polylactic Acid Technology". En: Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. (eds.), "Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites". Boca Raton (EE.UU.) CRC Press Inc., 2005, 527-578.
- [2] Liu X., Zou Y., Li W., Cao G., Chen W.: "Kinetics of Thermo-oxidative and Thermal Degradation of Poly(D,L-lactide) (PDLA) at Processing Temperatures". Polym. Degrad. Stab. Vol. 91 (2005) 3259-3265.

- [3] 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.
- [4] Ray S. S., Okamoto M.: "Polymer /Layered Silicate Nanocomposites; a Review from Preparation to Processing". *Prog. Polym. Sci.* Vol. 28 (2003) 1539-1641.
- [5] Koo J. H.: "Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization and Applications". Manasreh O. (Eds), McGraw-Hill Nanoscience and Technology Series, New York, 2011.
- [6] Fukushima K, Tabuani D., Camino G. "Nanocomposites of PLA and PCL Based on Montmorillonite and Sepiolite". *Materials Sci. and Eng.*, Vol. C 29, (2009) 1433-1441.
- [7] Liu M., Pu M., Ma H.: "Preparation, Structure and Thermal Properties of Polylactide/Sepiolite Nanocomposites with and without Organic Modifiers". *Composites Science and Technology.* Vol. 72 (2012) 1508-1514.
- [8] 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.
- [9] Helmy A. K., de Bussetti S. G.: "The Surface Properties of Sepiolite". *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 255 (2008) 2920-2924.
- [10] Chieng B. W., Ibrahim N. A., Zin W. M., Yunus W., Mohd Zobir Hussein M. Z.: "Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Polymer Nanocomposites: Effects of Graphene Nanoplatelets". *Polymers.* Vol. 6 (2014) 93-104.
- [11] Benali S., Aouadi S., Dechief A. L., Murariu M., Dubois Ph.: "Key Factors for Tuning Hydrolytic Degradation of Polylactide/Zinc Oxide Nanocomposites". *Nanocomposites.* Vol. 1 (2015) 51-60.
- [12] Sabino M. A, Feijoo J. L., Müller A. J.: "Crystallization and Morphology of Neat and Degraded Poly(p-dioxanone)". *Polym. Deg. Stab.* Vol. 73 (2001) 541-547.
- [13] Sabino M. A., Sabater L., Ronca G., Müller A. J.: "The Effect of Hydrolytic Degradation on the Tensile Properties of Neat and Reinforced Poly(p-dioxanone)". *Polymer Bulletin.* Vol. 48 (2002) 291-298.
- [14] Gonzalez Petit M., Correa Z., Sabino M. A.: "Degradation of a Polycaprolactone/Eggshell Biocomposite in a Bioreactor". *J. Polym. Environ.*, Vol. 23 (2015) 11-20.
- [15] Brito Y, Sabino M. A., Ronca G., Müller A.J.: "Changes in Superstructural Morphology, Thermal and Mechanical Properties with Hydrolytic Degradation of Immiscible Biodegradable PPDx/PCL blends" *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 110 (2008) 3848-3858.

Recibido el 23 de enero de 2016
En forma revisada el 23 de enero de 2017



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

Vol. 40. N°1, Abril 2017 _____

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada en Abril de 2017, por el **Fondo Editorial Serbiluz**, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
produccioncientifica.luz.edu.ve