

Nanocompuestos biodegradables con potencial aplicación al mercado de envases: obtención y caracterización

Biodegradable nanocomposite for the packaging sector: preparation and
characterization

Dr.C. Julio Cesar Velázquez-Infante^{1*} <https://orcid.org/0000-0003-2226-9134>

MSc. Hassan Martínez-Hung² <https://orcid.org/0000-0001-7223-3063>

Dr.C. Edgar Franco-Urquiza³ <https://orcid.org/0000-0003-1497-5928>

Dr.C. José Gámez-Pérez⁴ <https://orcid.org/0000-0002-7040-2094>

Dr.C. Maria Lluisa-Maspoch⁵ <https://orcid.org/0000-0002-4813-6412>

¹Centro de Estudios de Agroecosistemas Áridos, Universidad de Holguín, Holguín, Cuba

²Departamento de Química, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba

³Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial, Querétaro, México

⁴Grupo de Polímeros y Materiales Avanzados, Universidad Jaume I, Castelló, España

⁵Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya, España

*Autor para la correspondencia. correo electrónico: jcvinfante@yahoo.com

RESUMEN

En este trabajo se investiga la influencia del procesado, del contenido de agente reforzante y de un tratamiento térmico de rejuvenecimiento en el comportamiento a fractura de láminas de poli (ácido láctico) (PLA), reforzadas con una nanoarcilla organomodificada. La estructura de los nanocompuestos se estudió mediante cromatografía de permeación de geles, microscopía electrónica de transmisión y

microscopía electrónica de barrido y haz iónico focalizado. Los comportamientos térmicos y la fractura se siguieron mediante calorimetría diferencial de barrido y la técnica del trabajo esencial de fractura (EWF) respectivamente. El procesado ocasionó la degradación de las cadenas del PLA, fenómeno este acentuado por la montmorillonita. El tratamiento de rejuvenecimiento borró completamente el estado de envejecimiento, provocando una transición del comportamiento frágil-dúctil que permitió la aplicación de la técnica del EWF. La tenacidad de fractura del PLA envejecido se incrementa notablemente mediante el refuerzo con nanoarcillas y/o la aplicación del tratamiento de rejuvenecimiento.

Palabras clave: nanocompuestos; poli (ácido láctico); montmorillonita; trabajo esencial de fractura.

ABSTRACT

In this work, the effect of processing, reinforcing agent content and deaging treatment on the fracture behaviour of polylactic acid sheets reinforced with organomodified nanoclay was assessed. The structure of the nanocomposites was studied by gel permeation chromatography, transmission electron microscopy and focused ion beam milling and scanning electron microscopy. The thermal and fracture behaviours have been assessed by differential scanning calorimetry and the essential work of fracture (EWF) approach respectively. Processing caused the degradation of PLA chains; phenomena that was enhanced by the presence of montmorillonite. The de-aging treatment completely erased the ageing state of the sheets, promoting a brittle-ductile transition and enabling the application of the EWF. The fracture toughness of aged PLA is considerably enhanced by nanoclay reinforcement and/or application of a deaging treatment.

Keywords: nanocomposites; polylactic acid; montmorillonite; essential work of fracture.

Recibido: 22/5/2019

Aprobado: 14/12/2019

Introducción

El poli (ácido láctico) es un polímero biodegradable ^(1,2), ideal para la sustitución de los plásticos derivados del petróleo, utilizados en sectores de gran consumo, tales como el mercado de envases y embalajes. ^(3,4) No obstante, presenta un comportamiento mecánico marcadamente frágil y una baja resistencia a elevada temperatura, por lo que para lograr su generalización es necesario mejorar estas propiedades.

Una posible vía para mejorar las propiedades de los plásticos es mediante la dispersión efectiva en su seno, de partículas anisotrópicas que presenten una elevada esbeltez (relación longitud-espesor), tal como las laminillas de silicato de las nanoarcillas. ^(5,6) Los compuestos polímero-arcilla, en función del grado de dispersión de las láminas 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). ⁽⁷⁾ 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. 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.

Las estructuras intercaladas y exfoliadas conducen a la formación de nanocompuestos. ⁽⁸⁾ 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. ^(6,9) 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 refuerzos capaces de soportar tensiones y de desviar el frente de una grieta. ⁽¹⁰⁾

Los nanocompuestos formados a partir de polímero y laminillas de silicato han mostrado una notable mejoría de las propiedades físicas, mecánicas, térmicas y de efecto barrera a los gases de la matriz polimérica, incluso a bajos contenidos de nanoarcilla. ^(11,12) El mezclado en fundido es la vía más adecuada para obtener nanocompuestos de polímero reforzados con nanoarcilla, ya que es amistosa con el medio ambiente, fácilmente escalable y puede ser aplicado a una amplia gama de polímeros.

Este proceso suele realizarse en una extrusora de doble husillo y, a menudo, se requieren varios pases de extrusión, pudiendo ocurrir la degradación del PLA.⁽¹³⁾ Esto comprometería las propiedades finales de los nanocompuestos.

Por otra parte, la baja velocidad de cristalización del PLA desde el fundido⁽¹⁴⁾ provoca que, después de su procesado industrial, se encuentre en estado amorfo. Como consecuencia, la temperatura máxima de servicio del PLA está gobernada por su temperatura de transición vítrea ($T_g \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$), viéndose severamente restringido su rango de uso. Una alternativa para superar esta limitante, es a través de un aumento del grado de cristalinidad, lo que puede lograrse mediante la adición de un agente nucleante.⁽¹⁵⁾ Además, el PLA amorfo experimenta envejecimiento físico, provocándole un cambio de comportamiento dúctil a frágil.⁽¹⁴⁾ No obstante, debido a que este fenómeno no implica cambios permanentes, sus efectos pueden revertirse por medio de un tratamiento térmico desde una temperatura ligeramente superior a la T_g .⁽¹⁴⁾

El presente trabajo consiste en la preparación y caracterización de nanocompuestos biodegradables a base de PLA y de PLA reforzado con nanoarcillas, a las que además se les ha adicionado un agente nucleante. Se estudia la influencia del procesado y del contenido de nanoarcilla en las propiedades a fractura. Así mismo, se aplica un tratamiento térmico de rejuvenecimiento que permite el estudio de los materiales en dos estados diferentes: relajado (después del tratamiento) y envejecido (antes del tratamiento).

Materiales y métodos

Materiales

En este trabajo, como matriz se utilizó un grado comercial de PLA (PLA 4032D, 98 % de isómero L-láctico), mientras que como agente reforzante se empleó una montmorillonita organomodificada (Cloisite 30B, 30 % de modificador orgánico). Para incrementar el grado de cristalinidad, a todas las láminas preparadas se le adicionó un 5 % en masa de un agente nucleante para PLA (SUKANO[®] PLA na S516).

Las láminas, de 0,4 mm de espesor nominal, se obtuvieron con dos procesos diferentes: extrusión mono-husillo (una etapa de procesado) y extrusión doble husillo (tres etapas de procesado), seguido de una etapa de calandrado. El perfil de temperaturas aplicado en ambos procesos osciló entre 145 °C

en la zona de alimentación y 200 °C en la boquilla. La velocidad del husillo fue de 50 r.p.m. (mono-husillo) y 85 r.p.m. (doble husillo). Con el proceso de extrusión mono-husillo se prepararon láminas de PLA 100 % virgen, mientras que las láminas de nanocompuestos de PLA se obtuvieron con el proceso de extrusión doble husillo. Adicionalmente, se prepararon láminas de PLA virgen con PLA reprocesado en idénticas condiciones y proporciones que las láminas de PLA reforzadas con nanoarcilla, para evaluar posibles efectos del procesado. Estas láminas se utilizaron como blancos de los compuestos. La tabla 1 muestra un resumen de los diferentes materiales preparados y su composición. En todos los casos, los materiales se secaron antes de realizar cada etapa de procesado.

Tabla 1 - Diferentes materiales preparados y su composición

Método de procesamiento	Material	Composición	
		Cloisite 30B (% en peso)	PLA reprocesado ¹ (% en peso)
Extrusión Monohusillo	nPLA	0	0
Extrusión Doble Husillo	C0.5	0,4 ± 0,1	5
	B0.5	0	5
	C2.5	2,5 ± 0,1	25
	B2.5	0	25

¹Calculado a partir del contenido de PLA en el concentrado de Cloisite 30 B, utilizado para preparar los nanocompuestos

Las láminas fueron sometidas a un tratamiento térmico que consistió en un calentamiento a 60 °C durante 20 min (recocido), seguido de enfriamiento rápido por inmersión en un baño de hielo y agua durante 5 min (temple), al que se referirá en adelante como tratamiento de rejuvenecimiento.⁽¹⁴⁾ Seguidamente, se troquelaron las probetas y se ensayaron. Adicionalmente, se caracterizaron probetas de las láminas sin tratamiento (envejecidas). Para diferenciar los materiales con tratamiento de rejuvenecimiento de sus respectivos materiales de partida, se adiciona la letra T a la nomenclatura descrita anteriormente. Por ejemplo, el nPLA-T corresponde a la lámina del nPLA a la que se le ha aplicado el tratamiento de rejuvenecimiento.

Determinación del tamaño molecular

El estudio del tamaño molecular se realizó mediante cromatografía de permeación de geles (GPC). Las muestras fueron inyectadas en un cromatografo Hitachi Merck, (Elite LaChrom, Japón) a temperatura

ambiente. Los datos fueron recolectados digitalmente usando el software Empower de Waters (Milford, MA, USA). La fase móvil fue 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP), conteniendo 6,8 g/L de trifluoracetato de sodio para prevenir el efecto polieléctrolito. El flujo fue de 0,5 mL/min. La columna de separación fue de gel PLHFIP de los Laboratorios de Polímeros (Shropshire, UK). Se inyectaron 100 mL y la concentración de cada muestra fue de 0,2 % w/v. La calibración se realizó usando muestras de PMMA de un kit EasyCal (Polymer Laboratories).⁽¹⁶⁾

Estudio de la morfología

Por su parte, la microestructura de los compuestos se estudió mediante observación de cortes ultramicrotómicos en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) (Hitachi 800 MT, Japón) operado a un voltaje de 200 kV. Los cortes, de alrededor de 100 nm de espesor, se obtuvieron mediante ultramicrotomía, utilizando muestras tomadas de la zona de troquelado de las probetas de tracción. Esta caracterización se complementó mediante la observación de la orientación de las partículas a través de la sección transversal de las láminas, utilizando microscopía FIB-SEM. Los estudios de FIB-SEM se realizaron en un equipo FEI nova 200 Nanolab (FEI Company, USA). Se horadaron micro secciones de 6x5x5 μm sobre la superficie de las láminas en la dirección de su espesor. El horadado se realizó con un haz de iones de galio (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 s. El ángulo de inclinación utilizado para la observación fue de 52°.⁽¹⁷⁾

Caracterización térmica

La caracterización térmica de las láminas se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), empleando muestras de 10 mg en un calorímetro Pyris 1 (Perkin Elmer, USA), con un sistema de refrigeración Intracooler Perkin 2P. Los ensayos consistieron en un primer calentamiento desde 30 hasta 200 °C a 10°C/min. De ese modo, es posible estudiar la historia termomecánica experimentada por los materiales.

Caracterización a fractura

Para la caracterización a la fractura se aplicó la Mecánica de la Fractura Post-Cedencia (por sus siglas en inglés PYFM). Mediante el método del trabajo esencial de fractura (por sus siglas en inglés EWF) en probetas de doble entalla agudizada a tracción (por sus siglas en inglés DDENT). Los fundamentos teóricos y procedimiento de ensayo están descritos en trabajos previos ⁽⁵⁾ por lo que no se detallan aquí. No obstante, es importante señalar que para determinar los parámetros de fractura se representan los valores del trabajo específico de fractura (w_f) en función de la longitud de ligamento de las probetas (l), para obtener por regresión lineal el trabajo específico de fractura (w_e) y el término plástico (βw_p) según la ecuación:

$$w_f = w_e + \beta w_p l \quad (1)$$

Para una correcta aplicación de la metodología del *EWF* es necesario que: (i) el rango de longitudes de ligamento de las probetas garantice la ausencia de efecto borde, (ii) un estado de tensión plana, (iii) completa cedencia de la zona de proceso antes de la propagación de la grieta, y (iv) las curvas *F-d* de probetas con diferentes longitudes de ligamento deben mostrar similitud geométrica.

Las probetas se troquelaron en la zona situada entre el extremo y el centro de las láminas (figura 1a). Las dimensiones de las probetas DDENT (figura 1b) fueron de 100x50x0, 40 mm, con 5 longitudes de ligamento que oscilaron entre 5 y 25 mm a un intervalo de 5 mm. Para cada longitud de ligamento se realizaron tres réplicas. Los ensayos se realizaron en una máquina de ensayos universal (Galdabini, Sun 2500, Italia) a 1mm/min y 22 ± 1 °C). La deformación de la zona de ensayo se siguió con un video-extensómetro Mintron OS-65D.

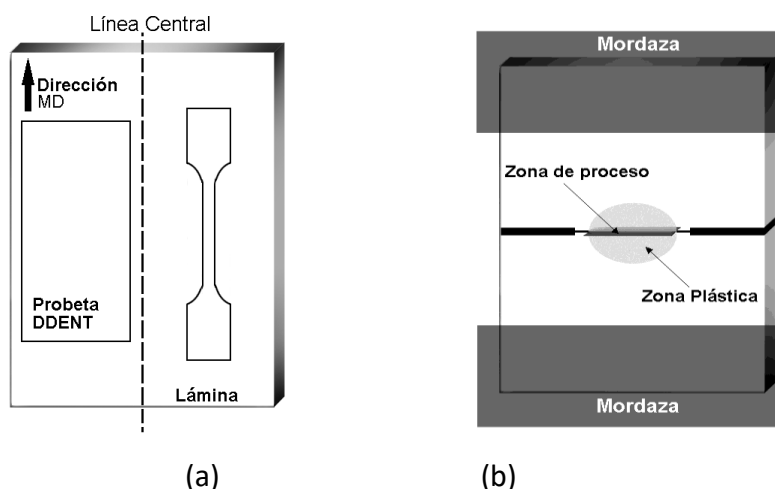


Fig. 1 - Representación esquemática de: (a) zona de troquelado de las probetas y (b) probeta DDEENT

Resultados y discusión

Determinación del tamaño molecular

La variación del tamaño molecular del PLA en las diferentes láminas preparadas se evaluó mediante GPC. La tabla 2 muestra los valores de las masas moleculares promedio en número (M_n) y en peso (M_w) y el índice de polidispersidad (PD) para todos los films.

Tabla 2 - Datos de Masa Molar obtenidos de los ensayos de GPC

Materiales	M_n (kDa)	M_w (kDa)	PD ^a
Granza ^b	85,4	177,3	2,08
nPLA	75,1	160,8	2,14
B0.5	72,0	172,9	2,40
B2.5	60,1	154,5	2,57
C0.5	47,3	166,1	3,51
C2.5	39,4	146,6	3,71

^a Calculado a partir de la relación M_w/M_n

^b Material virgen antes de ser procesado.

Como se puede apreciar en la tabla 1, ha ocurrido una disminución significativa del tamaño molecular en todas las láminas preparadas en comparación con la granza. De ese modo, el procesado estaría

ocasionando una degradación del PLA. Carrasco y colaboradores han reportado resultados similares.⁽¹³⁾ Por su parte, los compuestos presentan una reducción mayor del peso molecular que las láminas de PLA puro. La fracción de material del concentrado de nanoarcilla utilizada para preparar los compuestos ha sido sometida a tres procesos de extrusión, dos pases de extrusora para mezclar y homogenizar la carga de nanoarcilla y un pase adicional de dilución, por lo que se encuentra más degradada. Sin embargo, aunque esto explicaría las diferencias observadas entre el *n*PLA y los dos blancos, es insuficiente para explicar las diferencias observadas entre las láminas de los blancos y sus correspondientes láminas de compuestos. Por tanto, la presencia de la arcilla estaría ocasionando una reducción adicional del tamaño molecular del PLA. Esto podría ser el resultado de la hidrólisis, debido a que la arcilla tiene moléculas de agua asociadas por reacciones de aminólisis desencadenadas por el modificador orgánico o por reacciones de escisión de cadena / trans-esterificación causadas por esfuerzos térmicos y de corte.^(18,19)

Estudio de la morfología

El estudio de la microestructura se realizó mediante TEM y FIB-SEM. La observación mediante TEM, tal como puede apreciarse para el C2.5 (figura 2a), mostró que los compuestos presentan una distribución homogénea de las partículas de montmorillonita (o-MMT), encontrándose la presencia de laminillas exfoliadas junto con partículas aglomeradas.

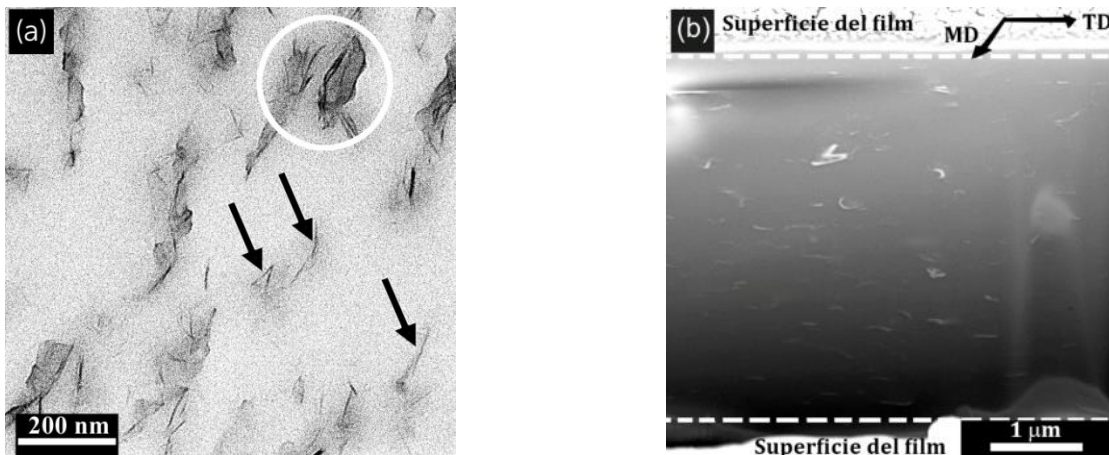


Fig. 2- (a) Micrografía TEM (Las flechas negras indican laminillas exfoliadas, mientras que el círculo blanco indica la presencia de partículas aglomeradas) y (b) Micrografía SEM que muestra el corte FIB hecho sobre el eje transversal de la lámina de C2,5

Por su parte, la microscopía FIB-SEM (figura 2b) reveló que 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), encontrándose que la longitud efectiva de las partículas se encuentra por debajo de 1 μm . De ese modo, debido a que el tamaño promedio de las partículas reportado por el fabricante es de aproximadamente 7~9 μm ⁽²⁰⁾, se concluye que las partículas de o-MMT durante el procesado se acomodan en la lámina con su eje más largo paralelo al eje longitudinal de la lámina en la dirección principal (MD). Esta orientación y ordenamiento de las partículas de arcilla es el resultado de la fuerza de cizalla inducida durante el procesado. ⁽²¹⁾

Caracterización térmica

En la figura 3 se muestran los termogramas correspondientes al primer barrido de calentamiento para algunas de las láminas estudiadas, con y sin tratamiento de rejuvenecimiento, obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las muestras sin tratamiento térmico de rejuvenecimiento mostraron cuatro señales diferentes, al igual que como ocurrió para el *n*PLA (figura 3). La primera señal corresponde a la endoterma que aparece a la T_g (~ 60°C), asociada a un fenómeno de relajación entálpica, mostrado por los materiales que han experimentado envejecimiento físico. Seguidamente, aparece un pico exotérmico pasado la T_g correspondiente a un fenómeno de cristalización en frío. Adicionalmente, a temperaturas entre 145-155 °C aparece un segundo pico exotérmico.

De acuerdo con Zhang y colaboradores, cuando el PLA cristaliza a baja temperatura se puede presentar otra modificación cristalina, conocida como α' . Estudios realizados mediante difracción de rayos X a grandes ángulos (WAXS) y espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (FT-IR) revelan que la forma α' presenta una celda unitaria ortorrómbica (o pseudo-ortorrómbica), aunque con unos parámetros de red ligeramente mayores que la forma α , por lo que se le considera una modificación desordenada de ésta última. ^(22,23) Posteriormente, a medida que la temperatura se acerca a la fusión ocurre un reordenamiento de los cristales de la forma α' en sus equivalentes cristales α , caracterizado por la aparición de un pico exotérmico justo antes del pico de fusión dominante en el ensayo de DSC, tal y como ocurre en los materiales estudiados (figura 3). Finalmente, aparece un pico endotérmico (~150 a 170 °C) correspondiente a la fusión de los cristales de PLA.

Mediante integración del área bajo la curva de cada una de estas tres señales, se obtienen la entalpía de relajación entálpica (ΔH_{rel}), la entalpía de cristalización en frío (ΔH_{cc}) y la entalpía de fusión (ΔH_m). Las que pueden utilizarse como un indicador de la intensidad de cada fenómeno. En la tabla 3 se

muestra un resumen de los parámetros determinadas a partir de los termogramas correspondientes a los primeros barridos de calentamiento para todos los materiales estudiados.

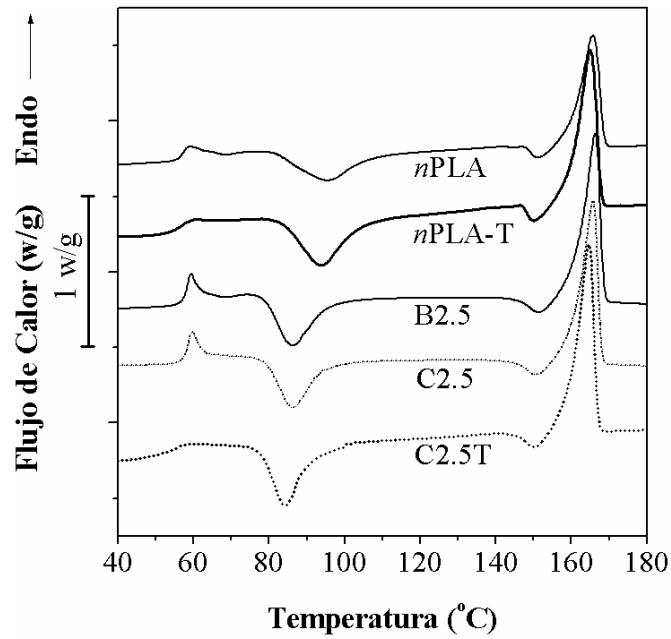


Fig. 3 - Curvas de DSC correspondientes al primer barrido de calentamiento del *nPLA*, *nPLA-T*, B2.5, C2.5 y C2.5-T

Tabla 3 - Propiedades térmicas de las láminas en función del método de procesamiento y del estado de relajación

Método de procesamiento	Materiales	T_g (°C)	ΔH_{rel} (J/g)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
Extrusión monohusillo	<i>nPLA</i>	59	0,9	20,6	24,8	4,5
	<i>nPLA-T</i>	56	-	30,1	33,4	3,6
Extrusión doble husillo	B0.5	58	2,5	21,5	32,8	12,2
	B0.5-T	54	-	27,6	36,3	9,3
	B2.5	58	1,9	23,0	33,6	11,4
	B2.5-T	55	-	28,5	35,1	7,1
	C0.5	58	2,2	23,8	32,8	9,8
	C0.5-T	55	-	24,6	36,0	12,3
	C2.5	58	2,5	21,9	31,9	11,1
	C2.5-T	53	-	22,3	36,9	16,0

Al comparar al B2.5 y C2.5 se puede evaluar el efecto producido por la nanoarcilla. En el rango de concentraciones estudiado, los valores similares de ΔH_{rel} considerando el error de la determinación (tabla 3), indican que la nanoarcilla no parece afectar el proceso de envejecimiento físico. Así mismo, al comparar los picos de cristalización en frío y de fusión, tampoco se apreciaron cambios significativos en el comportamiento térmico de las láminas (figura 3). Con respecto al tratamiento de rejuvenecimiento, se encontró que en los termogramas de las muestras tratadas, no aparece el pico endotérmico correspondiente al fenómeno de relajación entálpica (figura 3). Esto indica que el estado de envejecimiento ha sido borrado completamente. De ese modo, puede afirmarse que el tratamiento de rejuvenecimiento también es efectivo para los nanocompuestos de PLA. Además, este tratamiento de rejuvenecimiento produce un descenso en la T_g de las láminas (tabla 3). La cristalinidad (X_c) de las muestras ensayadas se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H^\circ} \times 100 \quad (2)$$

donde

ΔH° representa el calor de fusión del PLA 100 % cristalino, tomado aquí como 93 J/g.⁽¹⁴⁾

En el caso de los nanocompuestos, los valores encontrados de X_c fueron normalizados en base al contenido de PLA. Como indica la ecuación 2, para encontrar X_c es necesario separar el calor originado por la fusión de los cristales que se encontraban inicialmente en los materiales del calor producido por la fusión de los cristales que se puedan formar durante el barrido de calentamiento. Como puede apreciarse en la tabla 3, los valores de ΔH_m y ΔH_{cc} son del mismo orden, lo que estaría indicando que la mayor parte de los cristales se formó durante el propio ensayo. Consecuentemente, los porcentajes de cristalinidad determinados son bajos (tabla 3), por lo que todas las láminas preparadas se encuentran en un estado esencialmente amorfo. Esto no está en contradicción con los valores observados de ΔH_m (tabla 3), ya que estos se deben mayoritariamente a la fusión de los cristales que se han formado durante el proceso de calentamiento del ensayo. De ese modo, el efecto del agente nucleante SUKANO® PLA na S516 no resulta suficiente para lograr la cristalización del PLA desde el fundido, en una primera etapa de procesamiento.

Caracterización a fractura

Previo a la caracterización a fractura de los materiales estudiados, se procedió a la comprobación de los requisitos establecidos para la aplicación de la técnica de EWF. En la figura 4 se muestran, a modo de ejemplo, las curvas de fuerza normalizada (F/lt) – desplazamiento (d) obtenidas para probetas con l igual a 10 mm de los materiales en estado envejecido y rejuvenecido. Las curvas $F-d$ de los materiales sin tratamiento de rejuvenecimiento (figura 4a), mostraron un inicio de propagación de grieta previo a la completa estricción de la zona de fractura. Consecuentemente, la aplicación de la teoría del EWF no puede ser considerada estrictamente válida cuando los materiales se encuentran envejecidos.

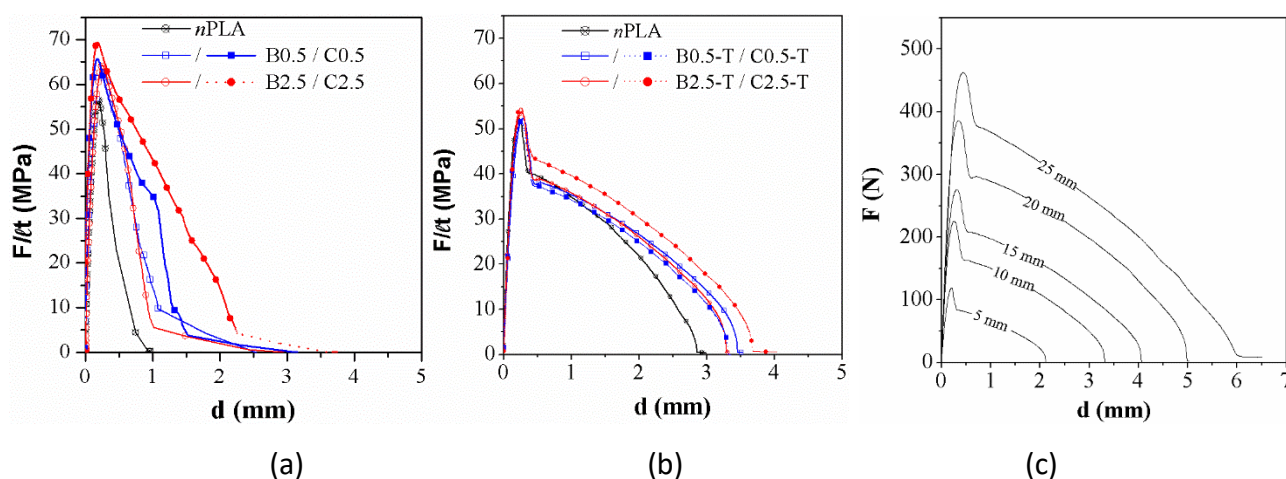


Fig. 4 - Curvas $F/lt-d$ de láminas envejecidas (a) y rejuvenecidas (b) ($l=10$ mm). (c) Curvas $F-d$ de las láminas C0.5-T ($l = 5 - 25$ mm)

Por su parte, en las curvas $F-d$ de los materiales con tratamiento de rejuvenecimiento (figura 4b), después de la carga máxima, se observó una caída brusca de F y una estabilización momentánea de la misma, correspondiendo a la estricción del ligamento. 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. Además, tal y como se aprecia en la figura 4c para el C0.5T, las curvas $F-d$ de los materiales rejuvenecidos correspondientes a las diferentes longitudes ligamento ensayadas, mostraron similitud geométrica entre ellas. De ese modo, la transición frágil-dúctil, producida por el tratamiento de rejuvenecimiento permite aplicar la técnica *EWF*, cumpliéndose todos los requisitos establecidos para este método.

A partir de las áreas de las curvas $F/lt-d$ 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 $w_f \cdot l$, como se muestra en la figura 5a para el C0.5 en los dos estados estudiados. Todas las láminas con tratamiento de rejuvenecimiento presentaron un elevado valor de R^2 al representar w_f en función de la (ecuación 1). Los materiales sin tratamiento de rejuvenecimiento, si bien no cumplían algunos de los criterios de aplicabilidad del EWF, mostraron una clara relación lineal entre w_f y l , permitiendo calcular en todos los casos el trabajo esencial específico de fractura (w_e) y el término plástico (βw_p) (figura 5a). Estos valores nos permiten, de forma orientativa, evaluar la variación de la tenacidad con el tratamiento de rejuvenecimiento.

Los parámetros de fractura obtenidos para todos los materiales estudiados se muestran en las figuras 5b y 5c. Tanto w_e (figura 5b) como βw_p (figura 5c), en función del estado de envejecimiento experimentado por los materiales, exhiben un comportamiento completamente diferente. El efecto ocasionado por la montmorillonita, que en los materiales envejecidos induce una mejora de los parámetros de fractura, parece desaparecer después del tratamiento de rejuvenecimiento. Por esa razón, para el análisis de los parámetros de fractura, la discusión se divide entre los materiales envejecidos y rejuvenecidos, como se describe a continuación.

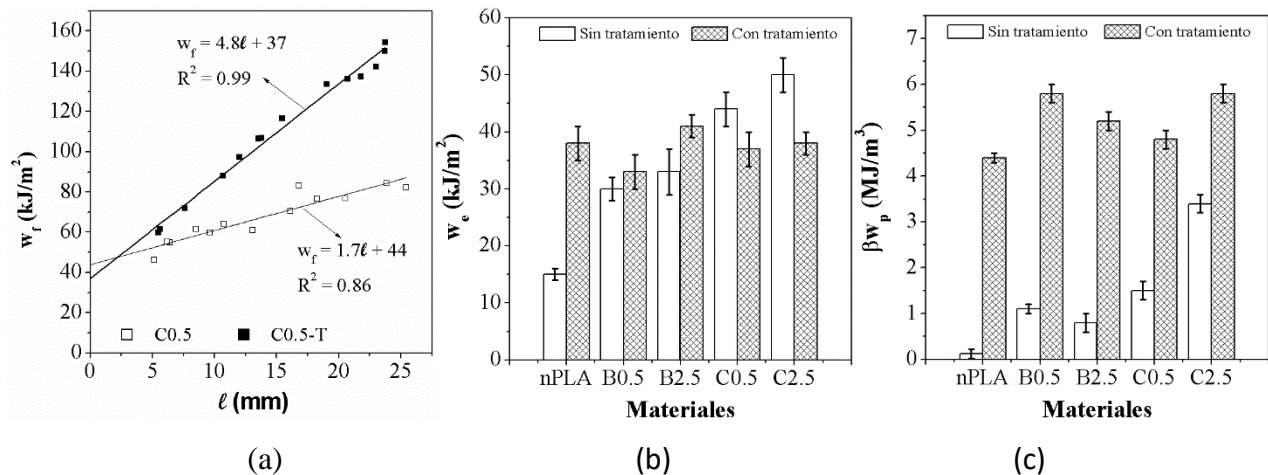


Fig. 5 - (a) Trabajo específico de fractura en función de la longitud de ligamento para el C98-0.5 y C98-0.5T. Parámetros de Fractura obtenidos para los materiales estudiados: (b) w_e y (c) βw_p

Materiales envejecidos

Al analizar la influencia del procesado en el comportamiento a fractura del PLA, se encontró que tanto los valores del w_e (figura 5b), como los de βw_p (figura 5c), fueron mayores para las láminas obtenidas en extrusora de doble husillo que para la lámina obtenida en la de monohusillo. Por otra parte, a pesar del incremento de material reprocesado, no se evidencian diferencias significativas en ninguno de los parámetros de fractura de los blancos. De ese modo, es posible afirmar que cualquier cambio observado en el comportamiento a fractura de los nanocompuestos es debido principalmente a la influencia de la montmorillonita.⁽²⁴⁾

El efecto de la arcilla resultó notorio incluso a bajos porcentajes, registrándose un incremento significativo de w_e (figura 5b) y βw_p (figura 5c) de la matriz de PLA. Así mismo, se encontró un incremento de los parámetros de fractura con el incremento del contenido de montmorillonita. w_e está relacionado con el trabajo asociado a la creación y ruptura del ligamento. Como puede apreciarse en la figura 4a, los nanocompuestos presentan mayores valores de fuerza para la cedencia y fractura del material, lo que explica el incremento de w_e . Por su parte, el término plástico (βw_p) está relacionado con los procesos de deformación que tienen lugar en la zona plástica exterior (figura 1b). En los materiales envejecidos el micromecanismo de deformación dominante fue el crazes. Éste, si bien conlleva considerable deformación plástica y absorción local de energía, está casi siempre muy localizado y confinado a un volumen de material muy pequeño comparado con el volumen total de la probeta. Por tanto, la cantidad total de energía plástica absorbida es relativamente baja, como puede comprobarse por los bajos valores de βw_p obtenidos para las láminas de PLA sin arcilla. En los compuestos, las partículas rígidas de arcilla constituyen puntos adicionales en los que pueden nuclearse crazes. Consecuentemente, el volumen de polímero implicado en la deformación plástica en los compuestos será mayor en comparación con las láminas de PLA sin arcilla, en las que está restringido a la punta de la grieta. Sin embargo, este sólo hecho no sería suficiente para explicar el incremento de alrededor de un 300 % del término plástico, registrado para las muestras del C2.5. De ese modo, en las muestras de los compuestos deben estar operando otros mecanismos de deformación.

Para dilucidar los mecanismos de deformación promovidos por las partículas de arcilla, se realizó la observación directa de la superficie de fractura de probetas DDENT postmortem. En la figura 6 se muestran micrografías SEM tomadas en la zona próxima a la entalla para el B2.5, C0.5 y C2.5.

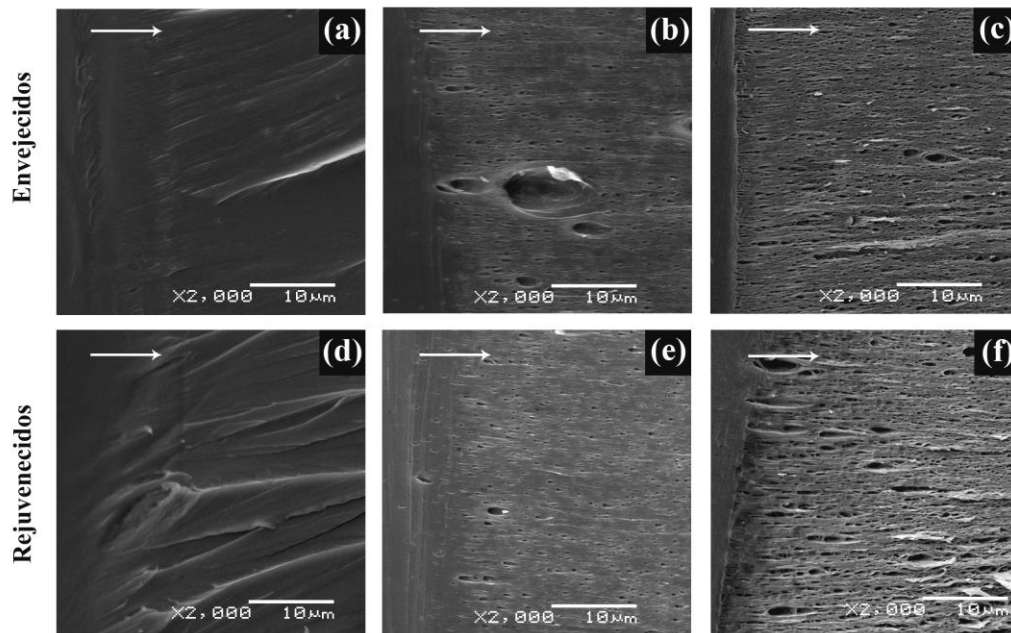


Fig. 6 - Micrográficas SEM correspondientes a la zona del frente de grieta de los materiales en estado envejecido y rejuvenecido para: (a) y (d) B2.5, (b) y (e) C0.5 y (c) y (f) C2.5. La flecha de color blanco indica el sentido de propagación de la grieta

La cavitación ^(25,26), se presenta en polímeros modificados y trae como consecuencia una reducción de la tensión hidrostática local promoviendo condiciones de tensión plana, que favorecen la aparición del fenómeno de cedencia a niveles de cargas inferiores a los esperados en el material sin modificación. Este fenómeno se presenta cuando, por acción del campo de tensiones aplicado, se sobrepasa o bien la resistencia de fractura de la partícula o la resistencia de la interfase, con la consecuente descohesión entre los dominios. En este punto, producto de la tensión a tracción en el polímero se pueden crear microvacíos que se desarrollan en un plano perpendicular a la máxima tensión principal que no llegan a coalescer para formar una grieta sino que están estabilizados por fibrillas de material. Esta región localmente deformada que consiste en un sistema interpenetrado de micro vacíos y fibrillas de polímeros se conoce con el nombre de craze. En un sistema multifásico, el crecimiento de estas estructuras finaliza cuando encuentra otra partícula, evitando la formación de crazes muy grandes, por lo que se presentan un gran número de crazes pequeñas en contraste con los sistemas sin modificadores de impacto donde se genera un pequeño número de crazes grandes. Este fenómeno ha sido observado por otros autores en sistemas poliméricos reforzados con nanopartículas rígidas ⁽¹¹⁾, en los que constituyó una importante vía de disipación de energía. De ese

modo, puede afirmarse que la adición de la montmorillonita constituye una vía efectiva para el incremento de la tenacidad de fractura del PLA envejecido.

Materiales rejuvenecidos

El tratamiento de rejuvenecimiento produjo, en todos los casos, un incremento del término plástico (βw_p) de los materiales rejuvenecidos respecto de sus correspondientes materiales envejecidos (figura 5c). Respecto al trabajo esencial específico de fractura (w_e) (figura 5b), la mayor dispersión en los resultados no permite realizar una evaluación precisa de la influencia del tratamiento térmico de rejuvenecimiento sobre este parámetro.

Por otra parte, al analizar la influencia de la arcilla se encontró que los parámetros de fractura en los materiales compuestos rejuvenecidos tiende a igualarse e incluso entre ellos y las láminas de PLA sin arcilla. Como puede apreciarse en la figura 4b, las curvas de fuerza normalizada-desplazamiento de blancos y compuestos, hasta completa estricción del ligamento, son muy similares. Esto estaría indicando que la formación de la zona de fractura está dominada por los procesos de cedencia del PLA. Así mismo, al comparar la superficie de fractura entre los blancos y compuestos rejuvenecidos (figuras 6d a la 6f) se puede apreciar que las diferencias en la rugosidad no son tan acusadas como cuando estos se encuentran envejecidos (figuras 6a a la 6c). Así, la contribución de la montmorillonita al mejoramiento de los parámetros de fractura se ve disminuida por el tratamiento de rejuvenecimiento, principal responsable del incremento de tenacidad de la matriz.

Conclusiones

Se prepararon y caracterizaron láminas de nanocompuestos biodegradables a base de PLA con potencial aplicación en el sector de envases y embalajes. El procesado ocasionó la degradación de las cadenas del PLA, fenómeno este que se vio incrementado por la presencia de la montmorillonita.

El efecto del procesado en el comportamiento a fractura del PLA, sólo es apreciable en las láminas envejecidas (no tratadas térmicamente).

La nanoarcilla, a baja concentración, produce un incremento de la tenacidad a fractura del PLA envejecido.

El tratamiento de rejuvenecimiento borró completamente el estado de envejecimiento, provocando una transición del comportamiento frágil-dúctil que permitió la aplicación de la técnica del EWF. Se encontró un incremento de la tenacidad a fractura en todos los materiales tras el tratamiento de rejuvenecimiento.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia de España la financiación del proyecto MAT 2010-19721-C02-01. Además, agradecen a la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID) la concesión de una beca predoctoral.

Referencias bibliográficas

1. SODERGARD, A., STOLT, M. "Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition", *Progress In Polymer Science*. 2002, **27**(6), 1123-1163. ISSN: 0079-6700.
2. AMEER ALI, M., SHANAVAS, A. "Polylactic Acid-Based Nanocomposites: An Important Class of Biodegradable Composites". En: GNANASEKARAN, D. (eds) *Green Biopolymers and their Nanocomposites*. Springer, Singapore. 2019, pp 221-231. ISBN: 978-981-13-8062-4.
3. VELÁZQUEZ-INFANTE, J.C., *et al.* "Effect of the unidirectional drawing on the thermal and mechanical properties of PLA films with different L-isomer content", *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, **127**, 2661-2669. doi:10.1002/app.37546.
4. ANUAR, H. *et al.* "Sustainable Nanocomposites in Food Packaging". En: INAMUDDIN, T., KUMAR MISHRA, R., ASIRI A. (eds) *Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites*. Springer, Cham. 2019, pp. 413-436. ISBN: 978-3-030-05398-7.
5. MASPOCH, M.L., *et al.* "Fracture behaviour of poly[ethylene-(vinyl alcohol)]/organo-clay composites", *Polymer International*. 2009, **58**(6), 648-655. ISSN: 1097-0126.
6. SHRIVASTAVA, N. K., SAIDI, M. A. A., OTHMAN, N., ZURINA, M., HASSAN, A. "Fillers and Reinforcements for Advanced Nanocomposites". En: Sanyang M., Jawaid M. (eds) *Bio-based Polymers and Nanocomposites*. Springer, Cham. 2019, pp. 29-48. ISBN: 978-3-030-05824-1.

7. KIM, G. M., *et al.* "Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide-12 nanocomposites", *Polymer*. 2001. **42**(3), 1095-1100. ISSN: 0032-3861.
8. PAVLIDOU, S. and PAPASPYRIDES, C. D. "A review on polymer-layered silicate nanocomposites", *Progress In Polymer Science*. 2008, **33**(12), 1119-1198. ISSN: 0079-6700.
9. LAN, T., *et al.* "Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites", *Chemistry of Materials*. 1995, **7**(11), 2144-2150. ISSN: 0897-4756.
10. BEYER, G. "Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers", *Plastics, Additives and Compounding*. 2002, **4**(10), 22-28. ISSN: 1464-391X.
11. FRANCO-URQUIZA, E., *et al.* "The effect of organo-modifier on the structure and properties of poly[ethylene-(vinyl alcohol)]/organo-modified montmorillonite composites", *Polymer International*. 2010, **59**(6), 778-786. ISSN: 1097-0126.
12. ROBLEDO-ORTÍZ, J. R., *et al.* "Effect of low nanoclay content on the physico-mechanical properties of poly(lactic acid) nanocomposites", *Polymers and Polymer Composites*. 2019, **27**(2), 43-54. ISSN: 0967-3911.
13. CARRASCO, F., *et al.* "Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties", *Polymer Degradation and Stability*. 2010, **95**(2), 116, ISSN: 0141-3910.
14. GÁMEZ-PÉREZ, J., *et al.* "Fracture behavior of quenched poly (lactic acid)", *Express Polymer Letters*. 2011, **5**(1), 82-91. ISSN: 1788-618X.
15. BAI, H., *et al.* "Control of Crystal Morphology in Poly(l-lactide) by Adding Nucleating Agent", *Macromolecules*. 2011, **44**(6), 1233. ISSN: 0024-9297.
16. AGILENT TECHNOLOGIES, INC. Polystyrene standards Easycal datasheet. Disponible en <https://www.agilent.com/en-us/products/gpc-sec/gpc-sec-standards/peo-peg-standards/easical>. Fecha de acceso 08/01/2020.
17. BROSTOW, W., GORMAN, B. P., AND OLEA-MEJIA, O. "Focused ion beam milling and scanning electron microscopy characterization of polymer plus metal hybrids", *Materials Letters*. 2007, **61**(6), 1333-1336. ISSN: 0167-577X.
18. GAMEZ-PEREZ, J., *et al.* "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), 896-905. ISSN: 0021-8995.

19. KOPINKE, F.D. "Thermal decomposition of biodegradable polyesters.2. Poly (lactic acid)", *Polymer Degradation and Stability*. 1996, **53**(3), 329-342. ISSN: 0141-3910.
20. MatWeb, LLC Copyright 1996-2020. BYK Cloisite® 30B Nanoclay Datasheet. Disponible en <http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=1213e923b3544011850ad51fa523571>
c. Fecha de acceso: 08/01/2020.
21. CHEN, G., QI, Z., & SHEN, D. "Shear-induced ordered structure in polystyrene/clay nanocomposite", *Journal of Materials Research*. 2000, **15**(2), 351-356. doi:10.1557/JMR.2000.0055
22. PAN, P. J., *et al.* "Effect of crystallization temperature on crystal modifications and crystallization kinetics of poly(L-lactide)", *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, **107**(1), 54-62. ISSN: 0021-8995.
23. PAN, P. J., *et al.* "Polymorphic transition in disordered poly (L-lactide) crystals induced by annealing at elevated temperatures", *Macromolecules*. 2008, **41**(12), 4296-4304. <https://doi.org/10.1021/ma800343g>.
24. IBRAHIM, N. *et al.* "Morphology and mechanical properties of polylactide/montmorillonite composites", *Journal of Physics: Conference Series*. 2019, **1349**(012048). doi:10.1088/1742-6596/1349/1/012048
25. KUNDU, S and CROSBY, A. J. "Cavitation and fracture behavior of polyacrylamide hydrogels", *Soft Matter*. 2009, **5**, 3963–3968. doi: 10.1039/b909237d
26. BUCKNALL, C. B. "Quantitative Approaches to Particle Cavitation, Shear Yielding, and Crazing in Rubber-Toughened Polymers", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 2007, **45**(12), 1399-1409. <https://doi.org/10.1002/polb.21171>

Conflicto de interés

No existen conflictos de intereses.

Contribución de los autores

Julio Cesar Velázquez-Infante: Participó activamente en la discusión de los resultados.

Hassan Martínez-Hung: Participó en la revisión de la versión final del trabajo.

Edgar Franco-Urquiza: Participó activamente en la discusión de los resultados.

José Gámez-Pérez: Participó activamente en la discusión, revisión y aprobación final de los resultados del trabajo.

Maria Lluisa-Maspoch: Participó activamente en la discusión, revisión y aprobación final de los resultados del trabajo.