

---

# *Procesado del ácido poliláctico (PLA) y de nanocompuestos PLA/montmorillonita en planta piloto: Estudio de sus cambios estructurales y de su estabilidad térmica*

P. Pagès<sup>a\*</sup>, F. Carrasco<sup>b</sup>, J. Gámez-Pérez<sup>c</sup>, O.O. Santana<sup>c</sup> y M.L. MasPOCH<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universitat Politècnica de Catalunya. C/ Colom, 11. E-08222 Terrassa. <sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Química. Universitat de Girona. Campus Montilivi, s/n. E-17071 Girona. <sup>c</sup> Centre Català del Plàstic. C/ Colom, 114. E-08222 Terrassa

---

*Processing of poly (lactic acid) (PLA) and PLA / montmorillonite nanocomposites in a pilot plant: A study of structural changes and thermal stability*

*Processament de l'àcid polilàctic (PLA) i de nanocompostos PLA / montmorillonita en planta pilot: Estudi dels seus canvis estructurals i de la seva estabilitat tèrmica*

*Recibido: 25 de marzo de 2010; revisado: 28 de abril de 2010; aceptado: 25 de mayo de 2010*

## RESUMEN

Se aplican procesos de transformación y tratamiento de termoplásticos (inyección, extrusión-inyección y recocido) al ácido poliláctico (PLA) y a determinados nanocompuestos PLA/montmorillonita, con objeto de estudiar las variaciones de la estructura físico-química del PLA durante su procesado en planta piloto. El grado de cristalinidad de los materiales se estudió mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía FTIR, constatándose que el procesado mecánico provoca la práctica desaparición de la estructura cristalina del PLA, que se recupera mediante el recocido. Además, la técnica FTIR ha permitido el estudio de interacciones químicas entre los componentes de los nanocompuestos. Por otro lado, se ha estudiado la estabilidad térmica de muestras de PLA y de sus nanocompuestos, a partir de temperaturas de descomposición características, que se obtienen de los termogramas TGA.

**Palabras clave:** PLA. PLA/montmorillonita. Extrusión. Inyección. Recocido. Cristalinidad. Estabilidad térmica. FTIR. XRD. DSC. TGA.

## SUMMARY

The variation of physical and chemical structure induced by processing of PLA and PLA/montmorillonite nanocomposites in a pilot plant has been analyzed in this paper. The degree of crystallinity has been evaluated by means of differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and FTIR spectroscopy. It was found that mechanical processing led to a quasi disappearance of PLA crystal structure, whereas it was recovered after annealing. FTIR spectroscopy has allowed to detect chemical interactions

between components in nanocomposites. The thermal stability of the various materials (PLA and its nanocomposites) has been established by calculating various characteristic decomposition temperatures, as determined from TGA thermograms.

**Key words:** PLA. PLA/montmorillonite. Extrusion. Injection. Annealing. Crystallinity. Thermal stability. FTIR. XRD. DSC. TGA.

## RESUM

S'apliquen processos de transformació i tractament de termoplàstics (injecció, extrusió-injecció i recuit) a l'àcid polilàctic (PLA) i a determinats nanocompostos PLA/montmorillonita, a fi d'estudiar les variacions de l'estructura físico-química del PLA durant el seu processament en planta pilot. El grau de cristallinitat del polímer s'ha estudiat per calorimetria d'escombratge diferencial (DSC), difracció de raigs X (XRD) i espectroscòpia FTIR, la qual cosa ha permès concloure que el processament mecànic provoca la pràctica desaparició de l'estructura cristal·lina del PLA, que es recupera amb el recuit. La tècnica FTIR ha permès també l'estudi d'interaccions químiques entre els components dels nanocompostos. S'ha estudiat l'estabilitat tèrmica de mostres de PLA i dels seus nanocompostos, mitjançant temperatures de descomposició característiques, que s'obtenen dels termogrames TGA.

**Paraules clau:** PLA PLA/montmorillonita. Extrusió. Injecció. Recuit. Cristallinitat. Estabilitat tèrmica. FTIR. XRD. DSC. TGA.

---

**Autor para la correspondencia:**

e-mail: felix.carrasco@udg.edu; Tel.: 972 41 84 61

## INTRODUCCIÓN

El uso de los materiales polímeros biodegradables se va generalizando en distintos sectores, como el biomédico, envasado y agricultura, presentándose como una alternativa viable a la utilización de termoplásticos convencionales, tales como el polietileno (PE), polipropileno (PP), polietilentereftalato (PET) o poliestireno (PS) <sup>(1,2)</sup>. Los polímeros biodegradables más utilizados actualmente, además del ácido poliláctico (PLA), son la policaprolactona (PCL), el polibutilenadipatoterftalato (PBAT) y el polihidroxibutirato (PHB) <sup>(3-7)</sup>. El PLA posee, en general, prestaciones interesantes ya que exhibe buenas propiedades mecánicas y estabilidad térmica, fácil procesado y bajo impacto ambiental <sup>(1)</sup>. Se han realizado estudios sobre su reciclado termomecánico, constatándose una disminución de sus propiedades mecánicas y de su estabilidad térmica, tras varios procesos de inyección o moldeo <sup>(8)</sup> y una recuperación de dichas propiedades, aplicando un proceso de recocido del polímero, relacionados con cambios estructurales (porcentaje de cristalinidad) de dicho polímero en los distintos estadios del procesado <sup>(1)</sup>. Además, la presencia de humedad, que provoca reacciones de hidrólisis, los residuos de ácido láctico y los catalizadores metálicos del PLA comercial, favorecen su degradación durante los procesos de fusión. En comparación con algunos de los principales termoplásticos comerciales (PS, PP, PET), el PLA posee, en general, propiedades mecánicas superiores y resistencia térmica inferior <sup>(9,10)</sup>.

La degradación y estabilidad térmicas de los polímeros se han estudiado mediante varias técnicas, tales como difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía FTIR <sup>(11,12)</sup>, entre otras técnicas.

Conviene hacer notar que la técnica FTIR se utiliza de forma generalizada para evaluar la conversión de los grupos funcionales presentes en los materiales poliméricos, permitiendo el estudio cualitativo y cuantitativo de distintos tipos de transformaciones en su estructura física y química, relacionadas con el envejecimiento, interacciones entre los componentes de materiales compuestos, cristalinidad, curado de resinas y matrices termoestables, entre otros aspectos <sup>(13-16)</sup>.

La degradación térmica del PLA es un problema muy complejo y, para su estudio, se han propuesto varios mecanismos: reacciones de roturas aleatorias de cadenas, despolimerización, degradación oxidativa, transesterificaciones intra e intermoleculares, hidrólisis, eliminación pirrolítica y reacciones radicalarias <sup>(17-29)</sup>. Además, los grupos finales reactivos, catalizadores residuales, restos de monómero sin reaccionar e impurezas contribuyen a la degradación térmica del PLA <sup>(21)</sup>. En este sentido, los polímeros biodegradables reforzados con nanopartículas (nanocompuestos) se muestran especialmente interesantes, ya que suponen, en general, una mejora de la estabilidad térmica y de las propiedades físicas, químicas y mecánicas, respecto a las de los polímeros sin reforzar <sup>(11,16)</sup>. Por esta razón, en el presente artículo se presenta un estudio sobre el procesado mecánico en planta piloto, relacionado con la estructura y estabilidad térmica de nanocompuestos PLA/montmorillonita, que permite explorar las posibilidades de aplicación industrial de estos materiales, sin duda más amplias que las del polímero sin refuerzo.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Materiales y preparación de muestras

El PLA utilizado consiste en el producto comercial ácido poliláctico (polymer 2002D), suministrado por Natureworks® (USA) y cedido por Nupik Internacional (Polinyà, España). Dicho producto posee un contenido de isómero D del 4,25%, una proporción de monómero residual del 0,3%, densidad de 1,24 g/cm<sup>3</sup>, temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de 58°C y punto de fusión de 153°C.

La montmorillonita utilizada como nanorrefuerzo consiste en el producto comercial Cloisite® 30B, suministrado por Southern Clay Products Inc. (USA), que consiste en montmorillonita natural modificada con sal de amonio cuaternario, con una concentración de 90 meq/100 g de caolín, un porcentaje de humedad del 2% y una pérdida de peso por combustión del 30%.

Para la preparación de las muestras estudiadas en el presente trabajo, se pusieron en práctica distintas configuraciones de procesos. En primer lugar, el PLA original se procesó en una inyectora MATEU&SOLÉ 7022, con un perfil de temperaturas de 180, 200 y 210°C y una temperatura de boquilla de 210°C. La presión de inyección se mantuvo constante a 100 bar y la temperatura del molde se fijó en 25°C. Para evitar una posible hidrólisis del polímero, la granza se deshumidificó tratándola a 80°C durante 4 h bajo presión reducida en un desecador PIOVAN (DSN506HE) (punto de rocío de -40°C). Las condiciones de deshumidificación resultaron efectivas, ya que no se produjeron reacciones de hidrólisis durante el procesado del material, aspecto que se comprobó mediante FTIR, observándose la no formación de nuevos grupos hidroxilo (debidos a la presencia de ácidos carboxílicos y alcoholes, originados por la hidrólisis de grupos éster) en el espectro del polímero procesado. En estas condiciones, el PLA original fue inyectado en un molde ISO normalizado para la obtención de probetas prismáticas para posibilitar su caracterización mecánica <sup>(1)</sup>. Posteriormente, algunas de estas probetas se sometieron a un recocido a 120°C durante 6 h, con objeto de aumentar la cristalinidad. En una segunda etapa, se simuló experimentalmente un reciclado primario del PLA original, extruyéndolo previamente a su moldeo por inyección. Se utilizó una extrusora IQAP-LAP modelo E30-35D de husillo simple (tiempo de residencia de 3 min y perfil de temperaturas de 145-195°C, con un cilindro de 30 mm de diámetro y una relación L/D = 25). El material extruido se enfrió con agua y se granuló. Tras la granulación y secado, el material extruido se inyectó en las condiciones descritas con anterioridad.

Para la preparación de los nanocompuestos PLA/montmorillonita (0,5 y 2,5% de montmorillonita en masa), se llevó a cabo un proceso de mezclado en fundido en una extrusora de doble husillo corrotante a escala de planta piloto (Collins ZK 25 Germany con un diámetro de 25 mm y una relación L/D = 36). Con objeto de lograr una buena homogeneidad en el mezclado, se realizaron tres secuencias de extrusión, partiendo de un concentrado de montmorillonita (masterbatch) que se mezcló con el PLA en las proporciones adecuadas. La velocidad de giro de los husillos fue de 80 rpm, el tiempo de residencia de 2,5 min, con un perfil de temperaturas comprendido entre 145 y 195°C. Para evitar la hidrólisis del PLA, se utilizaron las condiciones de deshumidificación descritas con anterioridad, previamente al procesado mecánico. Posteriormente, pasaron a inyectarse probetas (inyectora MATEU&SOLÉ 440/90) con las mismas condiciones de perfil de tempera-

turas, presión y temperatura de molde que se han descrito anteriormente.

En la Tabla 1 se muestra la nomenclatura utilizada para las muestras obtenidas de PLA y de nanocompuestos, de acuerdo con los diferentes procesos de transformación realizados y los tratamientos térmicos aplicados.

**Tabla 1** Nomenclatura utilizada para las muestras de PLA y de sus nanocompuestos.

Código	Muestra
PLA-V	PLA original no procesado
PLA-I	PLA inyectado
PLA-EI	PLA extruido e inyectado
PLA-IA	PLA inyectado y recocido
PLA-EIA	PLA extruido, inyectado y recocido
PLA0,5-3E11	Nanocompuesto con 0,5% de montmorillonita extruido e inyectado
PLA2,5-3E11	Nanocompuesto con 2,5% de montmorillonita extruido e inyectado

N.B. El polímero (PLA) ha sido sometido a una extrusión y una inyección, mientras que los nanocompuestos han sido sometidos a tres extrusiones y una inyección.

#### Técnicas de estudio aplicadas

**Espectroscopía FTIR:** Los espectros infrarrojos de las muestras en estudio se obtuvieron con un espectrómetro FTIR/FTNIR Nicolet 6700, utilizando un adaptador ATR Smart Orbit, provisto de disco de diamante (posibilitando el registro directo del espectro sin necesidad de preparación previa de la muestra). El número de barridos realizados fue de 32, con una resolución (número de ondas) de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

**Difracción de rayos X (XRD):** Los difractogramas XRD de las muestras se obtuvieron con un difractor "Powder Bruker D8 Advance" con radiación CuK $\alpha$  (longitud de onda =  $1,5406\text{ \AA}$ , potencia = 40 kV,  $2\theta = 30^\circ$ ).

**Calorimetría de barrido diferencial (DSC):** Se utilizó un calorímetro Mettler Toledo modelo 822E, calibrado con indio. Muestras de aproximadamente 5 mg, tomadas de la sección central de las probetas se introdujeron en celdillas de aluminio. Dichas muestras se calentaron en primer lugar de 30 a  $250^\circ\text{C}$  a la velocidad de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , con objeto de borrar la historia térmica del polímero. Posteriormente, fueron enfriadas a  $30^\circ\text{C}$  a la velocidad de  $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ , para ser calentadas finalmente a  $250^\circ\text{C}$ , a la misma velocidad de calentamiento anterior, bajo una atmósfera de nitrógeno seco, con un flujo de gas de  $50\text{ mL}/\text{min}$ . Las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) se tomaron en el punto medio del incremento de calor específico. Las temperaturas de fusión ( $T_m$ ) se obtuvieron por la temperatura del pico correspondiente. Se realizaron tres medidas para cada muestra y los errores obtenidos resultaron ser inferiores al 4%.

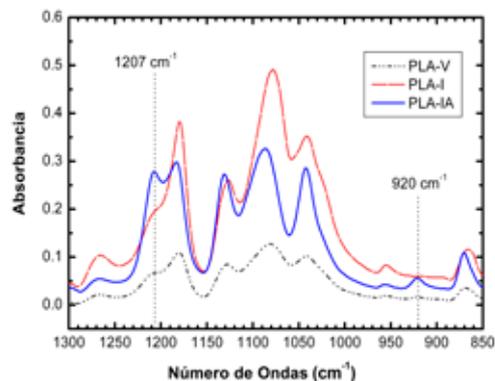
**Análisis termogravimétrico (TGA):** Se utilizó un analizador termogravimétrico Mettler Toledo TGA-SDTA851. Aproximadamente 20 mg de cada muestra en estudio se calentaron a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  desde la temperatura ambiente hasta

$600^\circ\text{C}$ , bajo un flujo de nitrógeno seco, a una velocidad de  $40\text{ mL}/\text{min}$ . Se realizaron tres ensayos por muestra, con errores inferiores al 1%.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

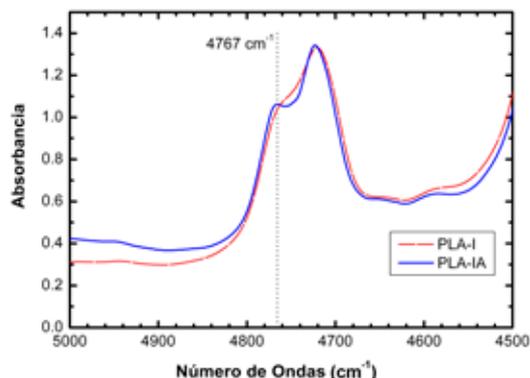
### Estructura del PLA y de sus nanocompuestos PLA/montmorillonita

La figura 1 muestra los cambios más relevantes en la estructura del PLA como consecuencia de su procesado en planta piloto y tratamiento de recocido, permitiendo comparar el espectro del material original (PLA-V) y el inyectado sin y con un tratamiento de recocido posterior (PLA-I y PLA-IA). Las bandas de absorción a  $1207\text{ cm}^{-1}$  (vibración de cadena alquil-cetona) y a  $920\text{ cm}^{-1}$  (vibración de flexión del enlace C-H), son representativas de la estructura cristalina del PLA<sup>(30)</sup>. De la figura 1 puede deducirse que el PLA original (PLA-V) posee cierta cristalinidad. Sin embargo, el enfriamiento rápido a que se somete el material en su procesado por inyección no permite disposiciones cristalinas de cadenas en la estructura del material inyectado (PLA-I). Por esta razón, su espectro carece prácticamente de las bandas de absorción asociadas a la cristalinidad ( $1207$  y  $920\text{ cm}^{-1}$ ). Por el contrario, después de sufrir un tratamiento de recocido (PLA-IA), se origina una importante recuperación de la cristalinidad, presentando el espectro unas bandas de absorción cristalinas más intensas incluso que las correspondientes al PLA original. Conclusiones parecidas pueden deducirse para las muestras de PLA, en las que se ha simulado un reciclado (PLA-EI). El procesado mecánico produce una pérdida de cristalinidad, que se recupera e incluso aumenta con el tratamiento de recocido, al compararlo con el PLA original.



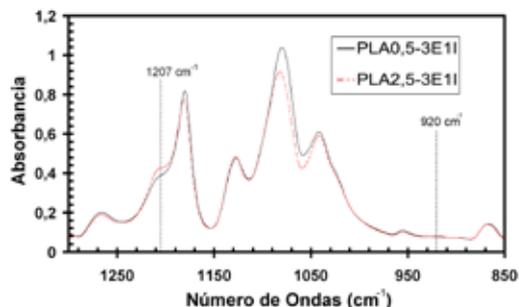
**Figura 1.** Espectros FTIR ( $1300\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ ), mostrando el efecto del procesado y del recocido en la cristalinidad del PLA, mediante cambios en sus bandas de absorción a  $1207$  y  $920\text{ cm}^{-1}$ .

La figura 2, que representa espectros infrarrojos (PLA-I y PLA-IA) registrados en la zona NIR, indica inequívocamente la aparición de una banda de absorción a  $4767\text{ cm}^{-1}$  con el tratamiento de recocido. Tal fenómeno puede atribuirse al desarrollo de una estructura cristalina del PLA, como consecuencia de dicho tratamiento térmico. También se ha observado una división de la banda de  $5260\text{ cm}^{-1}$  en dos bandas ( $5245$  y  $5214\text{ cm}^{-1}$ ) (no mostradas en la figura 2) tras el recocido del material.



**Figura 2.** Espectros FTIR del PLA inyectado (5000-4500  $\text{cm}^{-1}$ ), mostrando el efecto del tratamiento de recocido.

La figura 3 muestra los espectros infrarrojos de muestras de nanocompuestos de PLA con montmorillonita (0,5 y 2,5% en masa). Con objeto de obtener una dispersión homogénea de las nanopartículas de montmorillonita en la matriz de PLA, el polímero fue sometido a una secuencia de procesos mecánicos, detallados anteriormente, pero sin experimentar el tratamiento de recocido ulterior, lo que explica la baja intensidad de las bandas asociadas a la cristalinidad (1207 y 920  $\text{cm}^{-1}$ ), que exhiben los espectros de dichos nanocompuestos.



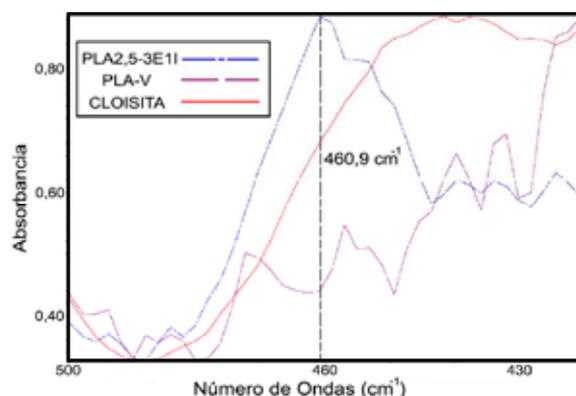
**Figura 3.** Espectros FTIR (1300-850  $\text{cm}^{-1}$ ) de muestras de nanocompuestos PLA/montmorillonita (0,5 y 2,5%), mostrando las bandas asociadas a la cristalinidad de los materiales.

La figura 4 permite comparar los espectros infrarrojos del PLA-V, de la montmorillonita y del nanocompuesto PLA/montmorillonita al 2,5%. El espectro de este último material exhibe claramente una banda a 460  $\text{cm}^{-1}$ , atribuida a una deformación del enlace Si-O a Si-O-Si (31,32). Dicha banda no aparece en los espectros de los componentes del nanocompuesto (PLA y montmorillonita), por lo que debe atribuirse inequívocamente a una interacción química entre dichos componentes, en las condiciones utilizadas para la preparación del nanocompuesto.

Los espectros de los nanocompuestos, realizados en distintas zonas de las muestras en estudio, han permitido observar una regularidad en las bandas de absorción más importantes de la montmorillonita (2995, 2945 y 1747  $\text{cm}^{-1}$ ), lo que demuestra que el método de preparación utilizado es correcto, ya que indica una distribución homogénea de las nanopartículas en la matriz de PLA. Por otro lado, no se ha podido utilizar la zona NIR para el estudio de los

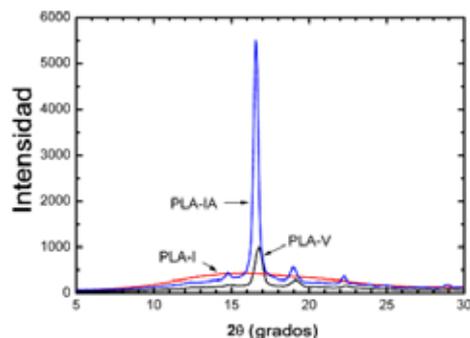
nanocompuestos, puesto que la única banda importante que posee la montmorillonita (5200  $\text{cm}^{-1}$ ) presenta solapamiento con bandas propias del PLA.

La espectroscopía FTIR se ha utilizado, en el presente artículo, para evaluar de forma cualitativa los cambios de cristalinidad del PLA, como consecuencia de los procesos mecánicos de transformación y del tratamiento térmico de recocido, así como para la constatación de interacciones entre componentes en muestras de nanocompuestos, que utilizan el PLA como matriz. Las técnicas DSC y XRD, cuyos resultados se describen a continuación, permiten una evaluación cuantitativa de los cambios experimentados en el grado de cristalinidad del PLA, durante su procesado mecánico y recocido.



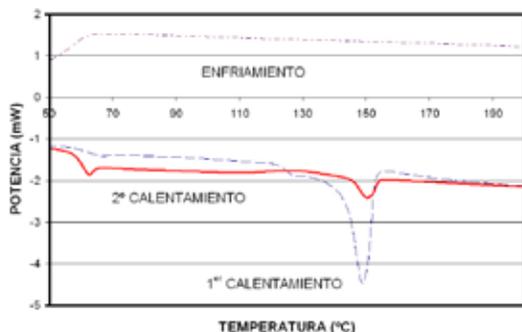
**Figura 4.** Espectros infrarrojos (500-420  $\text{cm}^{-1}$ ) del nanocompuesto PLA/montmorillonita al 2,5% y de sus componentes, permitiendo constatar una interacción de dichos componentes (banda a 460,9  $\text{cm}^{-1}$ ).

La figura 5 muestra difractogramas XRD de muestras de PLA-V, PLA-I y PLA-IA. Se observa un pico importante a  $2\theta = 16,6^\circ$ , característico a la parte cristalina del PLA original (PLA-V) que, utilizando la ley de Bragg, corresponde a un espacio interplanar de 5,9 Å. Aparecen también otros picos menos intensos a 14,8, 20,0 y 22,2°. Después de inyectado (muestra PLA-I), los picos prácticamente desaparecen, indicando la pérdida casi total de la cristalinidad. El tratamiento de recocido (PLA-IA) produce un significativo aumento de la cristalinidad, ya que según los picos observados en los difractogramas, no sólo se recupera la cristalinidad del PLA-V, sino que dicha cristalinidad es muy superior a la del PLA original.



**Figura 5.** Difractogramas XRD del material original (PLA-V), inyectado (PLA-I) e inyectado-recocido (PLA-IA).

La figura 6 muestra las curvas DSC del PLA extruido-inyectado (PLA-EI), con las tres secuencias estudiadas: primer calentamiento, enfriamiento y segundo calentamiento. Se observa que el polímero no cristaliza durante el enfriamiento, sino a partir de cadenas amorfas, que evolucionan a cristalinas durante el segundo calentamiento.



**Figura 6.** Curvas DSC del polímero extruido-inyectado (PLA-EI) en distintas etapas de su procesado y tratamiento de recocido.

La tabla 2 muestra que la  $T_g$  del material original es de 61,9°C (Pillin et al. <sup>(2)</sup> obtuvieron un valor de 66,2°C, para masas moleculares más elevadas:  $M_n = 95$  kD y  $M_w = 183$  kD). Este valor desciende a 58,5°C después de la inyección (disminución de 3,4°C). Esta variación puede atribuirse al incremento de la movilidad de las cadenas poliméricas, debida probablemente a la rotura de cadenas. El recocido del PLA inyectado (PLA-IA) produce un aumento del valor de la  $T_g$  hasta 61,2°C, debido a un mayor empaquetamiento en las zonas amorfas en el material recocido, lo cual conduce a una mayor interacción entre cadenas, facilitando la formación de más zonas cristalinas. Resultados similares se obtuvieron para el PLA extruido e inyectado (PLA-EI). La temperatura de fusión ( $T_m$ ) del material original fue de 153,0°C y este valor disminuyó a 149-150°C después del procesado mecánico del polímero y a 148-149°C tras el tratamiento de recocido. La disminución de la longitud de las cadenas poliméricas, ocasionada por el procesado mecánico, es la causa de este ligero descenso. También puede indicar un empaquetamiento cristalino diferente, causado por la rotura de cadenas o por una recristalización que origine zonas menos empaquetadas. La entalpía de fusión del PLA original fue de 23,6 kJ/kg. Este valor descendió a 8,4 kJ/kg después de la inyección, pero el tratamiento de recocido del PLA, aumentó su valor a 30,9 kJ/kg. Teniendo en cuenta que la entalpía de fusión del PLA cristalino (PLLA) es 203,4 kJ/kg <sup>(33)</sup>, el grado de cristalinidad del PLA original (PLA-V) resultó ser del 11,6%, del 4,1% para el PLA-I y del 15,2% para el PLA-IA. El tratamiento de recocido aumenta, pues, el valor del grado de cristalinidad en 11,1 puntos (aumento del 270%, respecto del PLA-I). Cuando el material original se inyecta posteriormente a la extrusión (PLA-EI), el grado de cristalinidad fue del 8%, incrementándose al 15,9% con el recocido. Después del primer enfriamiento hasta 30°C, no se observó ninguna cristalización para ningún tipo de material. Tras el enfriamiento, las muestras se calentaron de nuevo, con lo que se consiguió recuperar una parte de la cristalinidad perdida. Las muestras de PLA-I y PLA-EI presentaron una cristalinidad muy baja (0,15 y 0,20%, respectivamente), mientras que el tratamiento de recocido aumentó signifi-

cativamente la cristalinidad (3,3 y 2,0% para el PLA-I y el PLA-EI, respectivamente).

**Tabla 2** Parámetros DSC para las transiciones térmicas observadas, correspondientes al PLA original (PLA-V), inyectado (PLA-I) y extruido-inyectado sin y con recocido (PLA-EI y PLA-EIA).

MATERIAL	$T_g$ (°C)	1er CALENTAMIENTO $\Delta H_{m1}$ (kJ/kg) $T_{m1}$ (°C)	2º CALENTAMIENTO $\Delta H_{m2}$ (kJ/kg) $T_{m2}$ (°C)
PLA-V	61,9	23,6 153,0	- -
PLA-I	58,5	8,4 148,9	0,44 151,4
PLA-IA	61,2	30,9 148,2	0,31 150,3
PLA-EI	58,6	16,1 149,9	6,8 149,9
PLA-EIA	60,4	32,3 149,0	4,1 150,1

#### Estabilidad térmica del PLA y de sus nanocompuestos PLA/montmorillonita

Los datos para el estudio de la estabilidad térmica se obtuvieron a partir de la aplicación del análisis termogravimétrico (TGA) a distintas muestras de PLA, en distintas secuencias de su procesado mecánico y tratamiento de recocido y, también, a determinados nanocompuestos de PLA/montmorillonita. En la tabla 3 se observa que la temperatura inicial de descomposición del PLA original (PLA-V) es  $T_5 = 338$ °C. Al procesar el material (inyección o extrusión-inyección con o sin recocido ulterior) dicha temperatura disminuye entre 3 y 4°C. Esto es debido a la formación de cadenas moleculares cortas (más fácilmente degradables, al poseer menos resistencia térmica), como consecuencia de la degradación térmica que sufre el material en el proceso de fusión (material inyectado) o en el proceso de fusión-solidificación-fusión (material extruido e inyectado). Dicha temperatura es 6°C inferior cuando el material contiene 0,5% de montmorillonita y 13°C más baja cuando contiene 2,5% de montmorillonita. Ha de tenerse en cuenta que, para la preparación de los nanocompuestos, se efectúan 3 extrusiones (en lugar de una en el PLA puro), con el fin de homogeneizar las nanopartículas dentro de la matriz polimérica. Por este motivo, la degradación térmica en los diferentes procesos de fusión-enfriamiento-fusión es mucho más importante, por lo que se debería esperar una estabilidad térmica significativamente más baja. Téngase en cuenta que el peso molecular medio cae de forma notoria, tal como se demostró en un trabajo anterior <sup>(34)</sup>. Esto significa que las nanopartículas ejercen un efecto protector contra la descomposición térmica, que compensa la degradación sufrida durante el procesado del nanocompuesto. Por otro lado, la temperatura final de descomposición del PLA virgen es  $T_{95} = 377$ °C. Dicha temperatura aumenta ligeramente al procesar tanto el PLA virgen como los nanocompuestos (2-4°C), por lo que el procesado y la presencia de nanopartículas tiene un efecto ligeramente positivo sobre la temperatura final de descomposición. La descomposición térmica de los materiales tiene lugar en un estrecho intervalo de temperaturas: 39°C para el PLA original, 45-47°C para el PLA procesado mecánicamente y 48-54°C para sus nanocompuestos con montmorillonita.

**Tabla 3** Efecto del procesado mecánico, tratamiento de recocido y presencia de montmorillonita sobre la estabilidad térmica (obtenida por TGA) del PLA.

	$T_5$ (°C)	$T_{95}$ (°C)	$\Delta T_{5-95}$ (°C)
PLA-V	338	377	39
PLA-I	334	379	45
PLA-IA	334	381	47
PLA-EI	335	381	46
PLA-EIA	335	381	46
PLA0,5-3E1I	332	380	48
PLA2,5-3E1I	325	379	54

## CONCLUSIONES

El PLA original utilizado en el presente estudio (PLA-V) posee un determinado grado de cristalinidad, que desaparece casi completamente con el procesado mecánico (PLA-I y PLA-EI), debido a que dichos procesos incluyen un enfriamiento brusco del polímero, lo cual dificulta la formación de disposiciones cristalinas. El tratamiento térmico de recocido efectuado sobre el PLA procesado (PLA-IA y PLA-EIA) no sólo ocasiona la recuperación de la cristalinidad original, sino que la aumenta significativamente, debido a que el calentamiento del polímero a una velocidad controlada favorece la formación de una estructura cristalina. Los cambios en la cristalinidad de las muestras de PLA, ocasionados por los procesos mecánicos y el tratamiento de recocido, se han seguido en el presente estudio por distintas técnicas. La espectroscopía FTIR en la zona IR media y en la zona cercana (NIR) ha permitido seguir la evolución del grado de cristalinidad de forma cualitativa mediante observación de los cambios de intensidad de las bandas de absorción del espectro IR asociadas a la cristalinidad. Además, la aparición de nuevas bandas en el espectro de los nanocompuestos PLA/montmorillonita permite afirmar la existencia de una interacción química entre los componentes. Las conclusiones aportadas por esta técnica han podido corroborarse, mediante la realización de difractogramas XRD y termogramas DSC. Además, han permitido una evaluación cuantitativa del grado de cristalinidad de las muestras de PLA estudiadas. El procesado mecánico (extrusión e inyección) del PLA disminuye la temperatura inicial de descomposición térmica ( $T_5$ ), como consecuencia de la degradación térmica del polímero ocasionada por dichos procesos. Para el caso de los nanocompuestos de PLA, las nanopartículas de refuerzo (montmorillonita) ejercen un efecto protector que proporciona una estabilidad térmica a dichos materiales frente a los procesos mecánicos, impidiendo, por consiguiente, una caída más drástica de la  $T_5$ . El procesado mecánico y la presencia de nanopartículas tienden a aumentar la temperatura final ( $T_{95}$ ) de descomposición térmica del PLA. El intervalo de temperaturas a que tiene lugar la descomposición térmica del PLA es estrecho y varía de acuerdo con el procesado mecánico y la presencia de nanopartículas de montmorillonita.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la financiación de los proyectos MAT2007-62450 y MAT2010-19721-C02-01, del cual el presente trabajo forma parte.

## BIBLIOGRAFÍA

- Carrasco, F.; Pagès, P.; Gámez- Pèrez, J.; Santana, O.O.; MasPOCH, M.L.: "Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties", *Polym. Degrad. Stab.* 95(2), 116 (2010).
- Pillin, I.; Montrelay, N.; Bourmaud, A.; Grohens, Y.: "Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid)", *Polym. Degrad. Stab.* 93(2), 321 (2008).
- Grijpma, D.W.; Pennings, A.J.: "(Co)polymers of L-lactide. 1. Synthesis, thermal properties and hydrolytic degradation", *Macromol. Chem. Phys.* 195(5), 1633 (1994).
- Perego, G.; Cella, G.D.; Bastioli, C.: "Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties", *J. Appl. Polym. Sci.* 59(1), 37 (1996).
- Sinclair, R.G.: "The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic", *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem.* A33(5), 585 (1996).
- Yang, X.; Yuan, M.; Li, W.; Zhang, G.: "Synthesis and properties of collagen/polylactic acid blends", *J. Appl. Polym. Sci.* 94(4), 1670 (2004).
- Bastioli, C., editor. "Handbook of biodegradable polymers", *Smithers Rap Technology*, p. 556 (2005).
- Fan, Y.; Nishida, H.; Shirai, Y.; Tokiwa, Y.: "Thermal degradation behaviour of poly(lactic acid) stereocomplex", *Polym. Degrad. Stab.* 86(2), 197 (2004).
- Natureworks® PLA polymer 2002D. Data Sheet. Natureworks LLC. Available from <http://www.natureworkslc.com>, accessed 30.10.2008 (2005).
- Oswald, T.A.; Menges, G., editors: "Material science of polymers for engineers", 2nd ed., Munich, ed. Hanser, p. 622 (2003).
- Carrasco, F.; Pagès, P.: "Thermal degradation and stability of epoxy nanocomposites: influence of montmorillonite content and cure temperature", *Polym. Degrad. Stab.* 93(5), 1000 (2008).
- Carrasco, F.; Pagès, P.; Lacorte, T.; Briceño, K.: "Fourier transform IR and differential scanning calorimetry study of curing of trifunctional amino-epoxy resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 98(4), 1524 (2005).
- Cañavate, J.; Pagès, P.; Saurina, J.; Colom, X.; Carrasco, F.: "Determination of small interactions in polymer composites by means of FTIR and DSC", *Polym. Bull.* 44(3), 293 (2000).
- Colom, X.; Cañavate, J.; Pagès, P.; Saurina, J.; Carrasco, F.: "Changes in crystallinity of the HDPE matrix in composites with cellulose fiber using DSC and FTIR", *J. Reinf. Plast. Compos.* 19(10), 818 (2000).
- Sánchez-Soto, M.; Pagés, P.; Lacorte, T.; Briceño, K.; Carrasco, F.: "Curing FTIR study and mechanical characterization of glass bead filled trifunctional epoxy composites", *Compos. Sci. Technol.* 67(9), 1974 (2007).

- 
16. Pagès, P.; Lacorte, T.; Lipinska, M.; Carrasco F.: "Study of curing of layered silicate/trifunctional epoxy nanocomposites by means of FTIR spectroscopy" *J. Appl. Polym. Sci.* 108(4), 2107 (2008).
  17. Auras, R.; Harte, B.; Selke, S.: "An overview of polylactides as packaging materials", *Macromol. Biosci.* 4, 835 (2004).
  18. Fan, Y.; Nishida, H.; Shirai, Y.; "Endo T. Thermal stability of poly(L-lactide): influence of end protection by acetyl group", *Polym. Degrad. Stab.* 84, 143 (2004).
  19. Gupta, M.C.; Deshmukh, V.G.: "Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid. Part I: activation energy of thermal degradation in air", *Colloid Polym. Sci.* 260(3), 308 (1982).
  20. Garlotta, D.: "A literature review of poly(lactic acid)", *J. Polym. Environ.* 9(2), 63 (2001).
  21. Hyon, S.H.; Jamshidi, K.; Ikada, Y.: "Effects of residual monomer on the degradation of DL-lactide polymer", *Polym. Int.* 46(3), 196 (1998).
  22. Kopinke, F.D.; Remmler, M.; Mackenzie, K.; Möder, M.; Wachsen, O.: "Thermal decomposition of biodegradable polyesters-II. Poly(lactic acid)" *Polym. Degrad. Stab.* 53, 329 (1996).
  23. Taubner, V.; Shishoo, R.: "Influence of processing parameters on the degradation of poly(L-lactide) during extrusion", *J. Appl. Polym. Sci.* 79, 2128 (2001).
  24. Wachsen, O.; Platkowski, K.; Reichert, K.H.: "Thermal degradation of poly-L-lactide studies on kinetics, modelling and melt stabilisation", *Polym. Degrad. Stab.* 57, 87 (1997a).
  25. Wachsen, O.; Reichert, K.H.; Krüger, R.P.; Much, H.; Schulz, G.: "Thermal decomposition of biodegradable polyesters-III. Studies on the mechanisms of thermal degradation of oligo-L-lactide using SEC, LACCC and MALDI-TOF-MS", *Polym. Degrad. Stab.* 55, 225 (1997b).
  26. Wang, Y.; Mano, J.F.: "Influence of melting conditions on the thermal behaviour of poly(L-lactic acid)", *Eur. Polym. J.*;41, 2335 (2005).
  27. Wang, Y.; Steinhoff, B.; Brinkmann, C.; Alig, I.: "In-line monitoring of the thermal degradation of poly(L-lactic acid) during melt extrusion by UV-vis spectroscopy", *Polym.* 49, 1257 (2008).
  28. Yu, H.; Huang, N.; Wang, C.; Tang, Z.: "Modeling of poly(L-lactide) thermal degradation: theoretical prediction of molecular weight and polydispersity index", *J. Appl. Polym. Sci.* 88, 2557 (2003).
  29. Witzke, D.R.; Kolstad, J.J.; Narayan, R.: "Reversible kinetics and thermodynamics of the homopolymerization of L-lactide with 2-ethylhexanoic acid tin(II) salt", *Macromol.* 30, 7075 (1997).
  30. Zhang, J.M.; Sato, H.; Tsuji, H.; Noda, I.; Ozaki, Y.: "Differences in the CH<sub>3</sub>...O=C interactions among poly(L-lactide), poly(L-lactide)/poly(D-lactide) stereocomplex, and poly(3-hydroxybutyrate) studied by infrared spectroscopy", *J. Mol. Struct.* 735-736, 249 (2005).
  31. Garton, A.: "IR Spectroscopy Polymer Blends", Ed. Hanser, Munich, p. 1437 (1992).
  32. Velasco, M.J.; Rubio, J.; Oteo, J.L.: "Estudio por espectroscopia infrarroja de la reacción de hidrólisis y policondensación del IEQS en presencia de PDMS", *Bol. Soc. Esp. Cer. Vidrio*, 40, 37-42 (2001).
  33. Jamshidi, K.; Hyon, S.H.; Ikada, Y.: "Thermal characterization of polylactides", *Polym.* 29(12), 2229 (1988).
  34. Carrasco, F.; Pagés, P.; Gámez-Pérez, J.; Santana, O.O.; MasPOCH, M.L.: "Kinetics of the thermal decomposition of processed poly(lactic acid)", *Polym. Degrad. Stab.* (en prensa, disponible on-line, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.039).