



Universidad de Valladolid

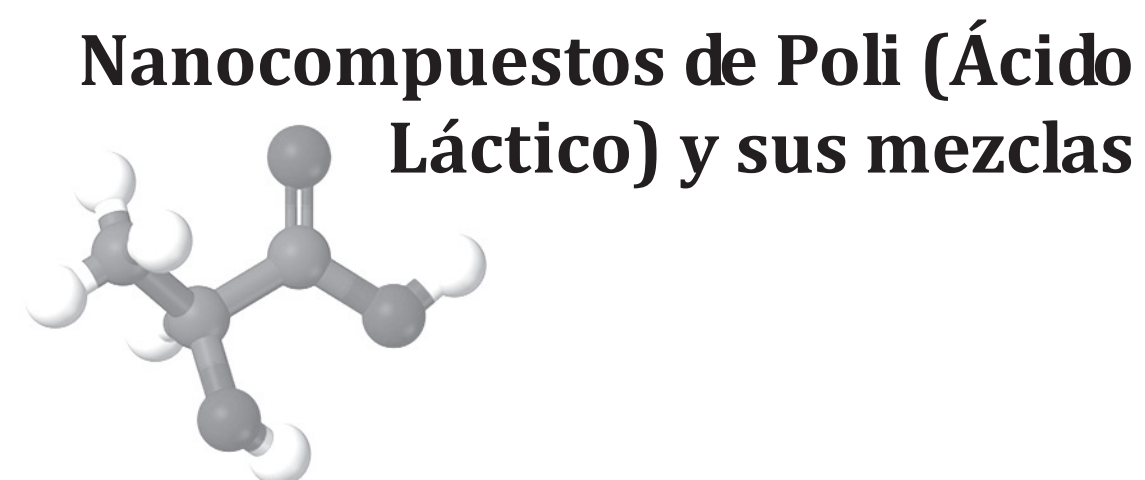
Nanocompuestos de Poli (Ácido Láctico) y sus mezclas

El poli(ácido láctico) (PLA) es un poliéster alifático derivado de fuentes renovables. Es biodegradable y compostable, así como bioabsorbible. Tiene altos valores de módulo de rigidez y resistencia tensil, pero es frágil y menos resistente al impacto y a la temperatura que otros termoplásticos.

En esta tesis doctoral se planteó desarrollar nuevos materiales basados en la adición de silicatos con tamaños de partículas en el orden de los nanómetros (principalmente sepiolita) a mezclas binarias de PLA con fases minoritarias poliméricas diferentes como polietileno, polipropileno y un copolímero etileno – acetato de vinilo (EVA), que reunieran los atributos de alta resistencia mecánica que aporta la nanocarga, con la mayor tenacidad propia de las fases dispersas de naturaleza elastomérica.

Parte de los resultados ya han sido publicados en cuatro artículos: “Poly (lactic acid)/Low-Density Polyethylene Blends and its Nanocomposites Based on Sepiolite”, por Nuñez, K., Rosales, C., Perera, R., Villarreal, N., Pastor, J. M., en *Polymer Engineering and Science*, **52**, 988-1004, (2012); “Changes in Structural Characteristics of LLDPE Functionalized with DEM Using Gamma-Irradiation”, por Perera, R., Albano, C., Sánchez, Y., Karam, A., Silva, P., Pastor, J. M., en *Journal of Applied Polymer Science*, **124**, 1106-1116, (2012); “Nanocomposites of PLA/PP blends based on sepiolite”, por Nuñez, K., Rosales, C., Perera, R., Villarreal, N., Pastor, J. M., en *Polymer Bulletin*, **67**, 1991-2016, (2011), y “Thermal Degradation Kinetics of PP/OMMT Nanocomposites with mPE and EVA” por Palacios, J., Perera, R., Rosales, C., Albano, C., Pastor, J. M., en *Polymer Degradation and Stability*, **97**, 729-737, (2012). También se estudiaron las características y propiedades de nanocompuestos preparados a partir de mezclas de PLA con el copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), usando sepiolita y montmorillonita como cargas de naturaleza mineral. Este último trabajo aún no ha sido publicado.

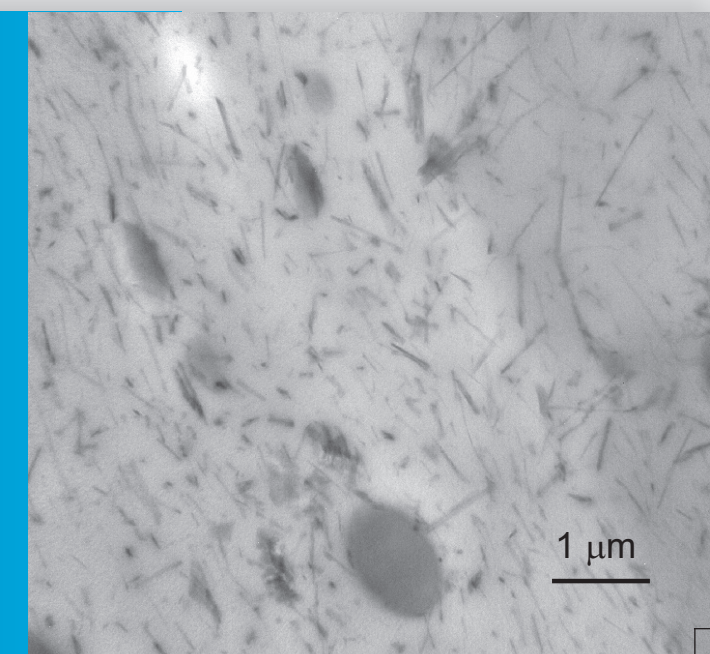
Los resultados obtenidos de esta investigación son prometedores desde la perspectiva de potenciales aplicaciones en la industria de empaques con bajo impacto ambiental.



2015

Rosestela Perera de Réquiz

Tesis Doctoral  
Rosestela Perera de Réquiz







---

**Universidad de Valladolid**

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA,  
CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA.

**TESIS DOCTORAL**

**NANOCOMPUESTOS DE  
POLI(ÁCIDO LÁCTICO) Y SUS  
MEZCLAS**

Rosestela Perera de Réquíz

Valladolid, Octubre 2015

# **NANOCOMPUESTOS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) Y SUS MEZCLAS**

**Rosestela Perera de Réquiz**

Director: Dr. José M<sup>a</sup> Pastor Barajas

Memoria presentada para optar  
al Grado de Doctora por la  
Universidad de Valladolid

Valladolid, Octubre 2015



## **Dedicatoria**

*A mis queridos padres, Consuelo y Eduardo,  
referencia de vida y de lo que debe ser la vida integral y plena de una persona, y en  
especial de una mujer*

*A mi amado esposo Roberto,  
fuente inagotable de inspiración, sabiduría, calma y consuelo; amigo y compañero  
inseparable en este camino;  
tu apoyo y aliento para continuar me mantuvieron en él*

*Y a mi adorado hijo Luis Roberto,  
motivo de sueños y esperanza de un futuro mejor; has hecho mi camino más hermoso.  
Quisiera poder ser siempre un ejemplo para tí*

## **Agradecimientos**

*He llegado aquí a una de las partes más complicadas del trabajo, porque no se me hace fácil conseguir las palabras que describan de forma precisa y exacta, como lo son la ciencia y su lenguaje, la gratitud que siento por la ayuda de tanta gente...*

*Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a las siguientes personas e instituciones:*

*En primer lugar, a mi director de tesis, el Dr. D. José María Pastor Barajas, quien me tendió su mano y me animó a seguir mi formación. Chema: estoy infinitamente agradecida por tu tutoría, por estar siempre dispuesto a ayudarme y por hacer más fácil, desde la distancia, el desarrollo de este trabajo, enviándome materiales, apoyándome con financiación y en ensayos de laboratorio a distancia, y finalmente, en el proceso de elaboración de este libro. Sin tu apoyo y compromiso no hubiese sido posible hacer gran parte de las experiencias de laboratorio. También agradezco a CIDAUT y a la Universidad de Valladolid por el apoyo de sus laboratorios.*

*A Carmen Rosales, mi admirada profesora, compañera de trabajo, pero sobre todo amiga querida, por haber sido una guía y un gran apoyo en este proyecto. Gracias por tus consejos y sugerencias constructivas, siempre tan acertadas. Me quedo corta de palabras para expresarte mi gratitud. A mis queridas y recordadas estudiantes Karina, Norky y Jordana, que luego se convirtieron en mis más útiles colaboradoras y amigas. También a mis queridas amigas y compañeras de trabajo en el Departamento de Mecánica de la Universidad Simón Bolívar en Caracas, Venezuela, mujeres todas admirables: Miren, Jeanette, Annabella, Marianella, María Virginia, Natalia y Mariselis, fuentes de inspiración para siempre seguir...No puedo dejar de agradecer en este punto el apoyo del personal del laboratorio E de la Universidad Simón Bolívar: al Ingeniero Héctor Rojas y a los señores Próspero Soto y Fabio Albán, que siempre, de manera desinteresada, estuvieron dispuestos a ayudarme en todo lo que se me presentaba. Mi agradecimiento también a mis estudiantes Cristina Herrero y Sabiela Ortiz, por su trabajo y ayuda en el laboratorio.*

*A Carmen Albano, amiga querida, porque me acogió en su grupo de investigación del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas y siempre me empujó para que terminara de publicar los resultados. De ese mismo instituto agradezco al Dr. Arquímedes Karam, por abrirme las puertas de su laboratorio, a mi estudiante y amiga Yanixia Sánchez, por toda su ayuda y colaboración, y al Dr. Pedro Silva, por introducirme al mundo de la irradiación de polímeros, pero sobre todo les agradezco por hacerme sentir siempre bienvenida a sus espacios. Creo que hicimos un excelente equipo de trabajo.*

*A la Universidad Simón Bolívar, por sembrar en mí el gusanillo de la investigación.*

*Y, finalmente, a Roberto mi esposo, por ser mi modelo y cómplice en esta etapa de mi desarrollo profesional.*

## **INDICE.**

<b>CAPÍTULO I.</b> Introducción	1
I.1. Mezclas y Compuestos de Polímeros	1
I.2. Poli (ácido láctico)	3
I.3. Objetivos	5
I.4. Referencias	7
<b>CAPÍTULO II.</b> Nanocompuestos de PLA y sus mezclas con polietileno	9
II.1. Introducción	9
II.2. Metodología Experimental	11
II.3. Resultados	14
II.4. Conclusiones	20
<b>CAPÍTULO III.</b> Nanocompuestos de PLA y sus mezclas con polipropileno	24
III.1. Introducción	24
III.2. Metodología Experimental	25
III.3. Resultados	28
III.4. Conclusiones	38
III.5. Referencias	40
<b>CAPÍTULO IV.</b> Nanocompuestos de PLA y sus mezclas con el co polímero de etileno -acetato de vinilo (EVA)	42
IV.1. Preparación de los Nanocompuestos de PLA y EVA	42
IV.2. Preparación de Probetas por Moldeo por Compresión	43
IV.3. Caracterización del Nanocompuesto de PLA y sus Mezclas con EVA Moldeadas por Compresión	44
IV.4. Resultados	45
IV.5. Preparación de Probetas por Moldeo por Inyección	60
IV.6. Caracterización del Nanocompuesto de PLA y sus Mezclas con EVA Moldeados por Inyección o Compresión	61
IV.7. Resultados	62
IV.8. Conclusiones	75
IV.9. Referencias	76

<b>CAPÍTULO V.</b> Estudio de degradación de nanocompuestos de PP y sus mezclas con EVA y polietileno	79
V.1. Introducción	79
V.2. Metodología Experimental	80
V.3. Resultados	82
V.4. Conclusiones	85
<b>CAPÍTULO VI.</b> Conclusiones Generales	87
<b>ARTÍCULOS PUBLICADOS.</b>	92

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

### I.1. Mezclas y Compuestos de Polímeros

El mezclado de dos o más polímeros inmiscibles puede ser una vía efectiva para obtener un sistema polimérico, donde se reúnen en uno solo las propiedades individuales de cada uno de los componentes. De esta manera se promueven sinergias entre las cualidades y características de los mismos. Un buen ejemplo de ello es la incorporación de partículas elastoméricas en una matriz vítrea para obtener una mezcla con una tenacidad mayor que la de los polímeros puros que la forman.

Cuando los componentes de las mezclas son de naturaleza química diferente, las mismas son de carácter inmiscible, por lo que se hace necesaria una alternativa que permita mejorar la afinidad entre las fases. En este sentido, la modificación química o funcionalización de polímeros ha sido una excelente opción para llevar a cabo la compatibilización entre los componentes de la mezcla. Esta metodología permite la inserción de grupos polares en la cadena polimérica de carácter originalmente apolar, haciendo que las fases sean más afines entre sí, lo cual mejora la adhesión entre éstas y reduce el tamaño de las partículas de la fase dispersa. Esto es particularmente útil cuando se mezclan polímeros polares con polímeros apolares, como por ejemplo poliolefinas con poliamidas.

Sin embargo, en los últimos años se ha venido usando otra técnica para modificar las propiedades de los polímeros, que consiste en la incorporación de silicatos con tamaños de partículas en el orden de los nanómetros, tanto estratificados como con otras morfologías, para formar compuestos poliméricos. Si las partículas de estos silicatos se encuentran bien dispersadas en la matriz polimérica, aún a bajos niveles de carga (alrededor de 3 a 5% en

---

peso), el nanocompuesto que resulta puede exhibir mejoras sustanciales en algunas propiedades, cuando se comparan con las del polímero puro.

Los nanocompuestos de matrices poliméricas han sido desarrollados para mejorar las propiedades mecánicas relacionadas con la rigidez, así como también las propiedades térmicas y de permeación a los gases, entre otras. Su preparación mediante mezclado en fundido es una fuerte ventaja al momento de considerar su desarrollo a nivel industrial. Sin embargo, la obtención de propiedades óptimas sólo es posible en presencia de una adecuada adhesión entre la matriz polimérica y las nanopartículas hidrofílicas. En este sentido, la modificación química mediante funcionalización del polímero matriz y el tratamiento superficial de la nanoarcilla han sido dos técnicas ampliamente utilizadas para mejorar la interacción entre ambos componentes.

Más recientemente, ambas aproximaciones de modificación de polímeros se han usado en conjunto para obtener sistemas poliméricos que combinen las propiedades de las mezclas con las de los nanocompuestos: por ejemplo, alta resistencia al impacto simultáneamente con alto módulo de Young. Estas propiedades se ha determinado que dependerán de la morfología matriz-fase polimérica dispersa, de la relación de aspecto de la carga, del grado de dispersión y la adhesión en la interfase matriz – carga.

El efecto de las arcillas en la morfología de las mezclas de polímeros que forman el compuesto polimérico ha sido reportado en numerosas investigaciones [1-5]. En general, cuando la arcilla se localiza en la fase continua, hay una reducción en el tamaño de los dominios de la fase dispersa, relacionada con una reducción de la coalescencia de la fase dispersa y/o al efecto compatibilizante que ejerce la arcilla en la interfase entre los dos polímeros con una probable contribución de la mayor viscosidad de la matriz. Por el contrario, cuando las partículas de la arcilla se localizan en la fase dispersa, suele haber un incremento del tamaño de los dominios de la fase dispersa. Como consecuencia de la modificación de la morfología de las mezclas por la presencia de la arcilla, las propiedades mecánicas se ven alteradas. No obstante, el mecanismo por el cual las arcillas influyen sobre la morfología y las propiedades mecánicas de las mezclas no está totalmente explicado.

Algunos estudios han investigado la relación entre la localización de las partículas de la nanoarcilla en mezclas con partículas dispersas de naturaleza elastomérica y las correspondientes propiedades mecánicas [5-7]. En esos estudios la adición de la arcilla incrementa la rigidez y disminuye la tenacidad,

---

con el mejor balance alcanzado cuando la arcilla se localiza en la fase continua en lugar de en la fase dispersa. Sin embargo, otros trabajos muestran que la adición de la arcilla puede conducir tanto a un incremento de la tenacidad de una mezcla de polímeros como al incremento en su módulo de elasticidad cuando el tamaño de las partículas de la fase dispersa elastomérica disminuye, debido a que se compensa así, al menos parcialmente, la disminución intrínseca de la tenacidad por la introducción de la fase rígida de naturaleza cerámica [8]. Otros investigadores, por el contrario, han encontrado un aumento en la tenacidad cuando las partículas de las nanocargas se localizan en la interfase o en la fase dispersa elastomérica [9-10]. Estos resultados, aparentemente contradictorios, sugieren que el efecto de las nanoarcillas en las propiedades mecánicas de las mezclas poliméricas no sólo se limita a la modificación de la morfología alcanzada por la mezcla, sino también a la localización de las partículas de la carga. En conclusión, el proceso de mezclado, y más importante aún, la secuencia de adición de los componentes individuales, es un parámetro que juega un papel importante, pues puede modificar las propiedades de un nanocompuesto con matriz constituida por una mezcla polimérica [6, 11-14].

## **I.2. Poli (ácido láctico)**

El poli(ácido láctico) (PLA) es un poliéster alifático termoplástico derivado de fuentes renovables como el almidón y los azúcares. Es biodegradable (principalmente por hidrólisis simple) y compostable, así como bioabsorbible, pues los enlaces tipo éster presentes en su estructura son susceptibles de sufrir hidrólisis tanto química como enzimática [15-18]. El descubrimiento de nuevas rutas de polimerización en la última década, que permiten la producción económicamente sustentable de un PLA de alto peso molecular, junto con una mayor conciencia ecológica del ser humano en general, han traído como consecuencia que el uso del PLA para aplicaciones de empaque y en productos de consumo masivo haya incrementado sustancialmente.

El PLA tiene valores de módulo y resistencia tensil comparables a los de polímeros derivados del petróleo, pero es frágil y menos resistente al impacto y a la temperatura. Sus módulos elásticos en tracción y flexión son mayores que los del polietileno de alta densidad y el polipropileno, pero su resistencia al impacto Izod y elongación a la fractura son menores que las de aquellos. Sus propiedades de barrera a gases son comparables a las de termoplásticos derivados de petróleo. En síntesis, el PLA tiene las propiedades mecánicas y de barrera deseables para una serie de aplicaciones para competir con termoplásticos existentes derivados del petróleo.

---

En muchas aplicaciones de película, tales como bolsas de supermercado y de basura, la resistencia al desgarre y la elongación a la ruptura son propiedades importantes. Estas propiedades pueden mejorarse hasta cierto punto en el PLA mediante orientación biaxial [15]. No obstante, para otro tipo de aplicaciones donde el uso de orientación mecánica no es factible, el mezclado con otros polímeros es una estrategia útil para impartir flexibilidad y tenacidad. Otra razón para mezclar el PLA con otros polímeros puede ser para reducir el costo de material, pues el costo del PLA es mayor que el de otros plásticos derivados del petróleo (poliolefinas), o para modificar su degradabilidad.

Varios polímeros se han usado para mezclar con el PLA. Entre ellos se encuentran algunos de naturaleza elastomérica [19,20], almidón [21,22], poli(etilén glicol) [23-25], poli(óxido de etileno) [26], polietileno [27-31], polipropileno [32-34], poli(tereftalato-co-adipato de butileno) [35], policaprolactona [36], poli(succinato de butileno) [37] y quitosano [38]. También se han incorporado cargas y nanocargas orgánicas e inorgánicas al PLA para mejorar sus propiedades mecánicas en tracción y flexión, aumentar sus propiedades de barrera, elevar su temperatura de distorsión bajo carga y acelerar su hidrólisis y biodegradación [39-48].

En este sentido, en el presente trabajo se plantea desarrollar nuevos materiales basados en la adición de nanopartículas reforzantes (sepiolita y montmorillonita) a mezclas binarias de PLA con fases poliméricas minoritarias diferentes: un copolímero etileno – acetato de vinilo (EVA), polietileno y polipropileno, y que reúna los atributos de mejorada rigidez que aportan las nanopartículas y las cualidades de mayor tenacidad que proveen las fases dispersas de naturaleza elastomérica. Estos materiales han de tener un excelente desempeño en aplicaciones enfocadas a la industria del empaque. El éxito en las prestaciones finales de este tipo de materiales dependerá de la correcta combinación de los componentes poliméricos involucrados, del tipo de agente compatibilizante empleado, de las características propias de las nanopartículas y las condiciones de procesamiento utilizadas para su obtención. Todo lo anterior en función de alcanzar la mayor adhesión y compatibilidad entre las fases, los más altos grados de interacción entre las nanopartículas y las matrices poliméricas y las mejores características de procesabilidad. Asimismo, se pretende comparar las mezclas y compuestos obtenidos con los de PLA y polipropileno, de forma de establecer mecanismos de reforzamiento y/o enteneceo y de desarrollo de la morfología de los compuestos.

---



Este trabajo está dividido en seis capítulos. El primero consiste en una breve introducción al tema y la presentación de los contenidos. En el capítulo dos se presentarán los resultados de nanocompuestos preparados a partir de mezclas de PLA y polietileno con nanoarcillas, utilizando polímeros funcionalizados comerciales y otros preparados en el laboratorio. Parte de esos resultados ya han sido publicados como dos artículos diferentes: el primero, "Poly (lactic acid)/Low-Density Polyethylene Blends and its Nanocomposites Based on Sepiolite", por Nuñez, K., Rosales, C., Perera, R., Villarreal, N., Pastor, J. M., en *Polymer Engineering and Science*, 52, pp. 988-1004, (2012), y el segundo "Changes in Structural Characteristics of LLDPE Functionalized with DEM Using Gamma-Irradiation", por Perera, R., Albano, C., Sánchez, Y., Karam, A., Silva, P., Pastor, J. M., en *Journal of Applied Polymer Science*, 124, pp. 1106-1116, (2012). De forma análoga, el tercer capítulo está compuesto por estudios realizados a nanocompuestos preparados a partir de mezclas de PLA y polipropileno con nanoarcillas. Igualmente, una parte de los resultados allí presentados están publicados en otro artículo titulado "Nanocomposites of PLA/PP blends based on sepiolite", cuyos autores son Nuñez, K., Rosales, C., Perera, R., Villarreal, N., Pastor, J. M., en *Polymer Bulletin*, 67, pp. 1991-2016, (2011). El capítulo cuarto muestra las características y propiedades de nanocompuestos preparados a partir de mezclas de PLA con el copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), usando sepiolita y montmorillonita como cargas de naturaleza mineral. El quinto capítulo se refiere específicamente a un estudio previo que fue realizado a compuestos de matriz de polipropileno mezclado con polietileno o con el copolímero EVA y montmorillonita, y que fue publicado con el título "Thermal Degradation Kinetics of PP/OMMT Nanocomposites with mPE and EVA" por Palacios, J., Perera, R., Rosales, C., Albano, C., Pastor, J. M., en *Polymer Degradation and Stability*, 97, pp. 729-737, (2012). Estos resultados servirán de punto de partida para continuar la investigación de degradación por análisis termogravimétrico de los nanocompuestos de mezclas de PLA y EVA presentados en el capítulo cuatro. Por último, en el capítulo seis, se muestran las conclusiones generales del trabajo completo.

### **I.3. Objetivos**

#### **I.3.1. Objetivo General**

Este trabajo de investigación tuvo como objetivo principal diseñar un nuevo material, de carácter polimérico, basado en la adición de nanopartículas reforzantes de sepiolita y montmorillonita, a mezclas de poli(ácido láctico) (PLA) con fases minoritarias diferentes: un copolímero de

---

etileno – acetato de vinilo (EVA), polietileno de baja densidad (PEBD) y polipropileno (PP), que reuniese el mejor balance de propiedades viscoelásticas, mecánicas y térmicas con la posibilidad de degradabilidad, y que tuviese como su principal aplicación el grado película para empaques.

### I.3.2. Objetivos Específicos

Se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar las propiedades reológicas mediante reometría dinámica de los componentes de las mezclas, a fin de estudiar el efecto de variables como la relación de viscosidades y la elasticidad del fundido en el desarrollo de la morfología final de los compuestos.
  - Estudiar el uso de diferentes polímeros funcionalizados en la morfología desarrollada en las mezclas y compuestos.
  - Estudiar la factibilidad del uso de la irradiación Gamma como fuente alternativa de generación de radicales libres para la funcionalización de polietilenos a ser usados en los materiales desarrollados, a fin de evitar el uso de peróxidos para tal fin.
  - Estudiar el efecto de diferentes procedimientos de mezclado usando una extrusora y un mezclador interno sobre la morfología de la fase polimérica dispersa y sobre la localización de las nanoarcillas.
  - Evaluar las propiedades reológicas mediante reometría dinámica, a fin de estudiar el comportamiento en el estado fundido de las mezclas de polímeros y de sus nanocompuestos preparados.
  - Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), estudiar el tamaño de partícula y dispersión de la fase minoritaria en la matriz polimérica, a fin de determinar el efecto del mezclado en la morfología de las mezclas.
  - Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), estudiar el efecto de la morfología en las propiedades mecánicas finales de las mezclas y sus nanocompuestos.
  - A través de la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM), evaluar el efecto del mezclado en la distribución, dispersión y localización de
-

las partículas de las arcillas y su influencia en las propiedades finales de los nanocompuestos.

- Estudiar el comportamiento mecánico en tracción de las mezclas y nanocompuestos en función de las nanopartículas y de la morfología de la fase dispersa empleada.
- Realizar estudios de degradación térmica de los compuestos obtenidos mediante análisis termogravimétrico.
- Realizar estudios de degradación hidrolítica, tanto por medios químicos como enzimáticos o biológicos, de los compuestos obtenidos.

#### I.4. Referencias

- [1] Ray, S.S., Pouliot, S., Bousmina, M., Utracki, L. A., *Polymer*, 45, 8403 (2004)
  - [2] Kontopoulou, M., Liu, Y. Q., Austin J. R., Parent, J. S., *Polymer*, 48, 4520(2007)
  - [3] Gahleitner, M., Kretzschmar, B., Pospiech, D., Ingolic, E., Reichelt, N., Bernreitner, K., *J Appl Polym Sci*, 100, 283 (2006)
  - [4] Khatua, B.B., Lee, D. J., Kim, H. Y., Kim, J. K., *Macromolecules*, 37, 2454 (2004)
  - [5] Rosales, C., Contreras, V., Matos, M., Perera, R., Villarreal, N., García-López, D., Pastor, J. M., *J Nanosci Nanotech*, 8, 1762 (2008)
  - [6] Dasari, A., Yu, Z. Z., Mai, Y. W., *Polymer*, 46, 5986 (2005)
  - [7] Li, X. C., Park, H. M., Lee, J. O., Ha, C. S., *Polym Eng Sci*, 42, 2156 (2002)
  - [8] Lee, H. S., Fasulo, P. D., Rodgers, W. R., Paul, D. R., *Polymer*, 46, 11673 (2005)
  - [9] Kelnar, I., Khunova, V., Kotek, J., Kapralkova, L., *Polymer*, 48, 5332 (2007)
  - [10] Li, Y. M., Wei, G. X., Sue, H. J., *J Mat Sci*, 37, 2447 (2002)
  - [11] Wang, K., Wang, C., Li, J., Su, J., Zhang, Q., Du, R., Fu, Q., *Polymer*, 48, 2144 (2007)
  - [12] García-López, D., López-Quintana, S., Gobernado-Mitre, I., Merino, J. C., Pastor, J. M., *Polym Eng Sci*, 47, 1033 (2007)
  - [13] Gallego, R., García-López, D., López-Quintana, S., Gobernado-Mitre, I., Merino, J. C., Pastor, J. M., *J Appl Polym Sci*, 109, 1556 (2008)
  - [14] Martins, C. G., Larocca, N. M., Paul, D. R., Pessan, L. A., *Polymer*, 50, 1743 (2009)
  - [15] Lim, L. T., Auras, R., Rubino, M., *Prog Polym Sci*, 33, 820 (2008)
  - [16] Gupta, A. P., Kumar, V., *Eur Polym J*, 43, 4053 (2007)
  - [17] Sodergard, A., Stolt, M., *Prog Polym Sci*, 27, 1123 (2002)
  - [18] Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S., *Biotech Adv*, 26, 246 (2008)
  - [19] Ho, C. H., Wang, C. H., Lin, C. I., Lee, Y. D., *Polymer*, 49, 3902 (2008)
  - [20] Zhang W, Chen L, Zhang Y. *Polymer*, 2009, 50:1311-1315.
  - [21] Kozłowski M., Masirek R, Piorkowska E, Lipman MG. *J Appl Polym Sci.*, 2007, 105:269-277.
  - [22] Iovino, R., Zullo, R., Rao, M. A., Cassar, L., Gianfreda, L., *Polym Deg Stab*, 93, 147 (2008)
-

- [23] Lai, W. C., Liau, W. B., *Polymer*, 44, 8103 (2003)
- [24] Nekane, K., Hata, Y., Morita, K., Ogihara, T., Ogata, N., *J Appl Polym Sci*, 94, 965 (2004)
- [25] Sheth, M., Kumar, R. A., Dave, V., Gross, R. A., McCarthy, S. P., *J App Polym Sci*, 66, 1495 (1997)
- [26] Zoppi, R. A., Duek, E. A. R., Coraca, D. C., Barros, P. P., *Mat Res*, 4, 117 (2001)
- [27] Anderson, K. S., Lim, S. H., Hillmyer, M. A., *J Appl Polym Sci*, 89, 3757 (2003)
- [28] Anderson, K. S., Hillmyer, M. A., *Polymer*, 45, 8809 (2004)
- [29] Kim, Y. F., Choi, C. N., Kim, Y. D., Lee, K. Y., Lee, M. S., *Fib Polym*, 5, 270 (2004)
- [30] Omura, M., Tsukegi, T., Shirai, Y., Nishida, H., Endo, T., *Ind Eng Chem Res*, 45, 2949 (2006)
- [31] Wang, Y., Hillmyer, M. A., *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 39, 2755 (2001)
- [32] Reddy, N., Nama, D., Yang, Y., *Polym Deg Stab*, 93, 233 (2008)
- [33] Nishida, H., Arazoe, Y., Tsukegi, T., Yan, W., Shirai, Y., *Int J Polym Sci*, 2009, 1 (2009)
- [34] Bourmaud, A., Pimbert, S., *Comp: Part A*, 39, 1444 (2008)
- [35] Signori, F., Coltelli, M. B., Bronco, S., *Polym Deg Stab*, 94, 74 (2009)
- [36] Tsuji, H., Ikada, Y., *J Appl Polym Sci*, 67, 405 (1998)
- [37] Bhatia, A., Gupta, R., Bhattacharya, S., Choi, H. J., *Korea-Australia Rheol J*, 19, 125 (2007)
- [38] Correlo, V. M., Boesel, L. F., Bhattacharya, M., Mano, J. F., Neves, N. M., Reis, R. L., *Mat Sci Eng A*, 403, 57 (2005)
- [39] Fukushima, K., Tabuani, D., Camino, G., *Mat Sci Eng C*, 29, 1433 (2009)
- [40] Bourmaud, A., Pimbert, S., *Composites: Part A*, 39, 1444 (2008)
- [41] SolarSKI, S., Ferreira, M., Devaux, E., *Polym Deg Stab*, 93, 707 (2008)
- [42] Bourbigot, S., Fontaine, G., Bellayer, S., Delobel, R., *Polym Test*, 27, 2 (2008)
- [43] Jiang, L., Zhang, J., Wolcott, M., *Polymer*, 48, 7632 (2007)
- [44] Rhim, J. W., Hong, S. I., Ha, C. S., *LWT-Food Sci Tech*, 42, 612 (2009)
- [45] Pandey, J. K., Reddy, K. R., Kumar, A. P., Singh, R. P., *Polym Deg Stab*, 88, 234 (2005)
- [46] Paul, M. A., Delcourt, C., Alexandre, M., Degée, P., Monteverde, F., Dubois, P., *Polym Deg Stab*, 87, 535 (2005)
- [47] Zhou, Q., Xanthos, M., *Polym Deg Stab*, 94, 327 (2009)
- [48] Zhou, Q., Xanthos, M., *Polym Deg Stab*, 93, 1450 (2008)
-

## **CAPÍTULO II**

### **NANOCOMPUESTOS DE PLA Y SUS MEZCLAS CON POLIETILENO**

En este capítulo se presentarán los resultados de la caracterización de nanocompuestos preparados a partir de mezclas de PLA, polietileno y nanoarcillas, utilizando polímeros funcionalizados comerciales y otros preparados en el laboratorio. Los resultados ya han sido publicados en los artículos diferentes: el primero, "Poly (lactic acid)/Low-Density Polyethylene Blends and its Nanocomposites Based on Sepiolite", por Nuñez, K., Rosales, C., Perera, R., Villarreal, N., Pastor, J. M., en *Polymer Engineering and Science*, 2012, 52:988-1004, y "Changes in Structural Characteristics of LLDPE Functionalized with DEM Using Gamma-Irradiation", por Perera, R., Albano, C., Sánchez, Y., Karam, A., Silva, P., Pastor, J. M., en *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124:1106-1116.

#### **II.1. Introducción**

El PLA es un poliéster alifático biodegradable que muestra pobre estabilidad térmica durante su procesado y baja ductilidad en tensión. Esto ha conllevado al desarrollo de mezclas con otros termoplásticos, entre ellos los polietilenos [1-4]. Aún cuando en la literatura se han reportado diversos métodos de modificación del PLA como la copolimerización de la lactida con otros monómeros, el mezclado constituye una manera más económica y práctica para aumentar su tenacidad. Es así como el uso de polietilenos, de bajo costo, como fase dispersa, pudiera ser una alternativa para satisfacer los requerimientos de algunas aplicaciones, aunque el resultado sería una mezcla inmiscible con menor biodegradabilidad y peores propiedades de barrera al oxígeno y dióxido de carbono. Sin embargo, es bien conocido que la morfología de las fases en mezclas inmiscibles se puede controlar con la adición o formación *in situ* de agentes compatibilizantes, que pueden actuar como agentes interfaciales mediante la formación de enlaces covalentes entre grupos reactivos de los componentes [5, 6].

---

Estos agentes compatibilizantes pueden ser polímeros funcionalizados, bien sea en solución o durante la extrusión reactiva, o por otros métodos menos convencionales. En la funcionalización por las dos primeras vías es imprescindible el uso de generadores de radicales libres, siendo los peróxidos los más usados. Durante el desarrollo de esta investigación se estudió adicionalmente el uso de otra técnica (menos convencional) para generar radicales libres, diferente al uso de peróxidos, que consistió en someter al polímero (polietileno) y al agente funcionalizante (dietilmaleato, DEM) a una fuente de radiación Gamma. Este tipo de radiación se utilizó debido a que su alto poder de penetración favorece la formación de un gran número de sitios activos o radicales libres. No obstante, cuando los polietilenos se someten a fuentes radioactivas, pueden experimentar modificaciones estructurales, incluyendo cambios en sus pesos moleculares y su distribución, grado de cristalinidad, nivel de insaturaciones y ramificaciones largas, etc., como consecuencia de reacciones colaterales entre los radicales formados [7-12]. Las más importantes entre estas reacciones son la formación de ramificaciones largas o entrecruzamientos y las escisiones de cadenas, que aún en baja proporción, pueden tener un impacto significativo en la estructura y propiedades del polímero. Una parte de los resultados reportados en este capítulo corresponde a las modificaciones que sufre la estructura un polietileno cuando es funcionalizado de esta forma.

Por otro lado, para aminorar el problema de la pobre estabilidad térmica del PLA durante su procesado, ha surgido el desarrollo de nanocompuestos como una alternativa al diseño de estos nuevos materiales, porque la dispersión de partículas de diversos silicatos puede incrementar su estabilidad térmica y módulo tensil. Además, la adición de arcillas (en especial las de estructura laminar como la montmorillonita) mejora las propiedades de barrera al oxígeno y dióxido de carbono, afectadas al mezclar el PLA con otros polímeros inmiscibles.

La mayor parte de la literatura de nanocompuestos de PLA (nPLA) se refiere a aquellos materiales preparados con montmorillonita [13-16], y hay muy pocos trabajos sobre el uso de sepiolita como carga inorgánica. En este sentido, hay escasa información sobre los factores que determinan el grado de dispersión de la sepiolita en mezclas de PLA con poliolefinas. Es por esto que en este capítulo también se reporta un estudio sobre la efectividad del uso de dos polímeros funcionalizados como modificadores de la tenacidad, en mezclas ternarias de PLA como fase matriz, polietileno de baja densidad como fase dispersa, y sepiolita como carga.

---

## II.2. Metodología Experimental

### II.2.1. Funcionalización de Polietileno Utilizando Irradiación Gamma

Se utilizó un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) comercial suplido por Polynter, C. A. (Venezuela), con índice de fluidez de 3,9 a 4,2 dg/min. Se prepararon soluciones al 10% en peso/volumen en decahidronaftaleno (decalina). Se añadió dietilmaleato (DEM) como monómero para la inserción en el PELBD, en concentraciones de 5, 10, 15 y 30 % en peso, bajo agitación continua. Estas soluciones fueron sometidas a irradiación Gamma de una fuente de  $^{60}\text{Co}$ , a una velocidad de dosis de 4,8 kGy/h y una dosis total que varió entre 15 y 400 kGy. Después de la exposición se lavó el polímero con etanol y *n*-hexano, y se secó en una estufa de vacío a 60 °C por aproximadamente 18 horas.

### II.2.2. Caracterización del Polietileno Funcionalizado

#### - *Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)*

Se tomaron espectros de FTIR de películas moldeadas por compresión del polietileno funcionalizado para determinar su grado de funcionalización a partir de una curva de calibración reportada en la literatura [17], usando un equipo NICOLET Magna-IR 560 E. S. P. después de 32 barridos a una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

#### - *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*

Se utilizó un equipo METTLER TOLEDO DSC822 para estudiar las propiedades térmicas de los polímeros funcionalizados. Los barridos de temperatura se hicieron bajo flujo constante de nitrógeno, y consistieron en un calentamiento inicial desde 25 °C hasta 170 °C a una tasa de 20 °C/min, un borrado de historia térmica durante tres minutos a 170 °C, un enfriamiento hasta 25 °C, seguido inmediatamente por un calentamiento hasta 170 °C, a una tasa de 10 °C/min. De los termogramas se calculó la entalpía de fusión y el grado de cristalinidad de la muestra, usando el valor de entalpía de fusión de un cristal perfecto de polietileno como referencia (293,6 J/g).

#### - *Ensayos de Autonucleación y Recocidos Sucesivos (SSA)*

Se utilizó el mismo equipo de DSC descrito anteriormente. Una vez borrada la historia térmica de la muestra, se calentó hasta una temperatura seleccionada de auto nucleación ( $T_s$ ) a 10 °C/min, donde se mantuvo por cinco minutos, para luego ser enfriada a la misma tasa hasta 25 °C. Luego se

---

volvió a calentar la muestra hasta una temperatura tres grados inferior a la anterior, y mantenida allí por cinco minutos, antes de enfriarla de nuevo hasta 25 °C a 10 °C/min. Este tratamiento fue repetido sobre la misma muestra, siendo cada temperatura tres grados menos que la inmediatamente anterior, hasta alcanzar la temperatura de recocido el valor de 25 °C. Para finalizar, la muestra se calentó hasta 170 °C a 10 °C/min y el termograma de calentamiento se registró, para discriminar las diferentes poblaciones cristalinas en la muestra.

- *Cromatografía de Permeación de Geles (GPC)*

Se utilizó un equipo WATERS Alliance GPCV 2000 a 135 °C con 1,2,4-tricloro benceno como fase móvil, para medir los pesos moleculares y su distribución en las muestras funcionalizadas.

II.2.3. Preparación del Nanocompuesto de PLA y Mezclas con Polietileno de Baja Densidad

Se usaron un PLA y un polietileno de baja densidad (PE1) como fase continua y fase dispersa, respectivamente, en las mezclas. Adicionalmente, se prepararon mezclas con un nanocompuesto de PLA con sepiolita. Se añadieron dos polímeros comerciales funcionalizados con anhídrido maleico (MA) como compatibilizantes: un elastómero termoplástico de estireno/etileno-butileno/estireno (SEBS-g-MA) y un polietileno (PE2-g-MA), en las mezclas ternarias con PLA. La sepiolita fue de grado comercial Pangel HV CDT-11, suplida por TOLSA S.A., y se utilizó en una concentración nominal del 5% con respecto al peso total de polímero. La concentración de fase dispersa se fijó en 17 y 34% en peso, y la de agente compatibilizante en 3 y 6% en peso, según el caso.

El nanocompuesto de PLA (nPLA) y las mezclas se prepararon en una extrusora de doble husillo engranada corrotante marca BERSTORFF ECS-2E25 a 210 °C y 100 rpm. En la preparación de nPLA, todos los componentes poliméricos fueron incorporados por el primer puerto y la sepiolita por el segundo puerto de alimentación. El contenido efectivo de sepiolita fue verificado por calcinación a 900 °C. Las muestras para análisis fueron moldeadas por compresión por 2,5 min a 200 °C. Todos los polímeros, compuestos y mezclas fueron secados en una estufa de vacío a 50 °C por 24 h antes de su preparación y ensayo. La sepiolita también fue secada antes del mezclado, a 100 °C durante 4 h.

---



#### II.2.4. Caracterización del Nanocompuesto de PLA y Mezclas con Polietileno de Baja Densidad

##### - *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*

Se utilizó un equipo METTLER TOLEDO DSC 821/400 para estudiar las propiedades térmicas de los materiales. Los barridos de temperatura se hicieron bajo flujo constante de nitrógeno, y consistieron en un calentamiento inicial desde 25 °C hasta 280 °C, un borrado de historia térmica durante cinco minutos a 280 °C, un enfriamiento hasta -20 °C, seguido inmediatamente por un calentamiento hasta 280 °C, todo a una tasa de 10 °C/min.

##### - *Reometría Dinámica de Disco Oscilante*

Las muestras fueron sometidas a corte oscilatorio en un reómetro HAAKE RS-600 en un rango de frecuencias de 1-100 rad/s a 200 °C. Se realizaron también barridos isotérmicos a deformación constante durante 30 min, a una temperatura de 200 °C y frecuencias de 3,14 y 6,26 rad/s en el caso del PLA puro, y a 0,5 rad/s en el resto de los casos, para tomar en cuenta el efecto de la degradación termo-oxidativa del PLA a altas temperaturas con el tiempo. Se reportaron las viscosidades de las muestras, y los módulos de almacenamiento y de pérdidas  $G'$  y  $G''$ , respectivamente.

##### - *Viscosimetría en Solución*

Esta técnica se utilizó para medir los pesos moleculares viscosimétricos ( $M_v$ ) del PLA y seguir la evolución de la degradación durante el procesado. Se usó un viscosímetro Ubbelohde a 25 °C y cloroformo como solvente. Se usó la ecuación de Mark-Houwink.

##### - *Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM)*

Para analizar la morfología de los compuestos preparados, se observaron las muestras de nPLA y sus mezclas por TEM, usando un equipo JEOL JEM 2000FX, a un voltaje de aceleración de 200 kV. Las muestras se prepararon con un ultramicrotomo Ultracut S de Leica, y algunas se tiñeron con  $OsO_4$ . También se estudió, mediante SEM, la morfología de la superficie de muestras fracturadas criogénicamente, con un equipo HITACHI S-4700 y un voltaje de aceleración de 20 kV, después de recubrirla con oro.

##### - *Análisis Termogravimétrico (TGA)*

Se utilizó un equipo METTLER TOLEDO TGA851, usando una tasa de calentamiento de 10 °C/min desde 50 hasta 900 °C bajo atmósfera de nitrógeno, para medir la estabilidad térmica de los materiales preparados. Se

---

reportan las temperaturas para un 5% de pérdida de peso y la temperatura para la máxima velocidad de pérdida de peso.

*- Medición de Propiedades Mecánicas en Tracción*

Se realizaron ensayos tensiles a probetas moldeadas por compresión, usando un equipo LLOYD INSTRUMENTS a una velocidad de desplazamiento de mordazas de 1 mm/min, a temperatura ambiente, siguiendo el procedimiento estandarizado en la norma ASTM D638. Las probetas fueron secadas en una estufa de vacío a 50 °C por 24 horas antes de ensayarlas.

## **II.3. Resultados**

### **II.3.1. Funcionalización de Polietileno Utilizando Irradiación Gamma**

Los espectros de FTIR de los polietilenos funcionalizados demuestran la inserción del dietilmaleato en el polietileno, mediante la aparición de una banda a 1740  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al grupo carbonilo del DEM, y bandas adicionales en la región 1350-1000  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes al grupo éster, ausentes en el polietileno sin modificar.

De la relación de áreas de las bandas a 1740 y 1460  $\text{cm}^{-1}$  se calculó el grado de funcionalización (GD), que arrojó valores entre 0,04 y 0,44 % molar, que comparados con los de otros medios de reacción como el que usa peróxido en solución, resultan ser bajos. Adicionalmente, se determinó que el GD aumenta con la dosis de radiación y con la concentración de DEM, lo cual es el comportamiento esperado. Por otra parte, la eficiencia de la funcionalización, que se expresa como la relación entre el grado de funcionalización y el porcentaje de DEM usado, depende de numerosos parámetros, que incluyen las condiciones de irradiación, la composición del medio de funcionalización, la temperatura, la naturaleza química del polímero y, especialmente, la reactividad del monómero funcionalizante. Es importante resaltar que, como en cualquier otro método de funcionalización como los que usan iniciadores tipo peróxido, hay una competencia entre la reacción de inserción del monómero funcional en la cadena polimérica y las reacciones colaterales o secundarias que resultan por la combinación de los macrorradicales formados, que incluyen rompimiento de cadenas, formación de ramificaciones largas y/o entrecruzamientos. Las mayores eficiencias se lograron a las menores concentraciones de DEM, debido a que es mayor la probabilidad del consumo total del DEM cuando la proporción de sus moléculas es menor.

---

En la medida que la dosis de irradiación aumenta, el peso molecular promedio del polietileno funcionalizado obtenido es mayor, debido a la formación de ramificaciones largas y/o entrecruzamientos entre las cadenas del polímero. A dosis superiores a 100 kGy se obtienen materiales con cierto grado de entrecruzamiento. Los espectros de FTIR confirmaron la formación de ramificaciones largas y/o entrecruzamientos mediante el seguimiento de los dobles enlaces terminales (decrecimiento de las bandas a  $909\text{ cm}^{-1}$ ) y de los dobles enlaces *trans* (decrecimiento de las bandas a  $965\text{ cm}^{-1}$ ).

Las endotermas de fusión obtenidas por DSC confirman los cambios estructurales en el polietileno ocasionados, por una parte, por la inserción del DEM, y por la otra, por la producción de ramificaciones o modificaciones en la linealidad de las cadenas, que al ser excluidos de los cristales, traen como consecuencia una disminución de la temperatura pico de fusión y del grado de cristalinidad, así como la modificación del carácter bimodal del pico. Las curvas de SSA muestran una clara reducción de la longitud de las secuencias más lineales del polietileno a través del decrecimiento, y en algunos casos, la completa desaparición del pico que funde a mayor temperatura, correspondiente a las poblaciones de mayor espesor lamelar. Estos resultados conllevan a una conclusión inequívoca: que los radicales libres formados por la irradiación Gamma para la inserción del DEM y que también producen las modificaciones de la cadena principal se generan preferencialmente en los carbonos secundarios de las secuencias  $-\text{CH}_2-$  más regulares. Es decir, que predomina el aspecto probabilístico de mayor concentración de carbonos secundarios al aspecto de menor energía de enlace carbono-hidrógeno de los carbonos terciarios, en los lugares de ramificación de la cadena, como sitios de creación de radicales libres.

### II.3.2. Nanocompuesto de PLA con sepiolita y Mezclas con Polietileno de Baja Densidad

El PLA experimenta degradación térmica severa durante su procesado. Para estudiar esta degradación se realizaron barridos isotérmicos en el reómetro de disco oscilante a deformación constante durante 30 minutos, a una temperatura de  $200\text{ °C}$  y a frecuencias fijas de 3,14 y 6,28 rad/s. El decrecimiento significativo del peso molecular promedio del polímero en el tiempo se puede atribuir a degradación radical, hidrolítica (común en los poliésteres), y/o a la presencia de catalizadores residuales que pueden promover reacciones de transesterificación a altas temperaturas.

---

Mediante la combinación del modelo de degradación térmica del PLA por un mecanismo de escisión de cadenas al azar propuesto por Liu y colaboradores [18]

$$M(0)/M(t) - 1 = M_0 K_x t / W \quad (1)$$

(donde  $W$  es el peso molecular de la unidad repetitiva,  $K_x$  es la velocidad de degradación térmica,  $t$  es el tiempo y  $M(0)$  y  $M(t)$  son los pesos moleculares del PLA a tiempo cero y  $t$ , respectivamente), y la relación bien conocida entre el peso molecular de un polímero y su viscosidad newtoniana  $\eta_0$ :

$$\eta_0 = A M_w^b \quad (2)$$

(donde  $A$  y  $b$  son constantes, y  $b$  varía entre 3,4 y 3,5), se propuso una ecuación para estimar la viscosidad compleja  $\eta^*$  en función del tiempo de degradación a altas temperaturas:

$$(\eta^*(t))^{-1/b} = (\eta^*(0))^{-1/b} + M_0 K_x (\eta^*(0))^{-1/b} t/W \quad (3)$$

La buena linealidad de las curvas de  $(\eta^*(t))^{-1/b}$  vs. tiempo en tiempos cortos ( $< 150$  segundos), con coeficientes de correlación de 0,997 para el PLA a 3,14 rad/s, muestra que la cinética de las reacciones de degradación isotérmica del PLA sigue principalmente un mecanismo de rompimiento de cadenas al azar, y que la viscosidad compleja a tiempo cero ( $\eta^*(0)$ ) se puede determinar del intercepto de esta relación lineal. A tiempos mayores que 150 segundos otro tipo de correlación existe entre la viscosidad y el tiempo, que corresponde a una segunda etapa de la degradación.

Para poder determinar el módulo de almacenamiento  $G'$ , el de pérdidas  $G''$  y la viscosidad compleja  $\eta^*$  a tiempo cero del PLA y sus mezclas sin arcilla a 0,5 rad/s después de su procesado, se ajustaron los datos obtenidos isotérmicamente con ecuaciones de polinomios de alto orden en el intervalo de tiempo entre 0 y 30 minutos. Se obtuvo un alto coeficiente de correlación en este ajuste (0,999), donde se observó una reducción de  $G'$ ,  $G''$  y  $\eta^*$  con el tiempo para el PLA y sus mezclas sin sepiolita. El compuesto de PLA y los de sus mezclas no mostraron cambios significativos en la viscosidad compleja con el tiempo, lo que se traduce en una mayor estabilidad termo-oxidativa de estos materiales con arcilla a 200 °C, atribuida a la barrera física al  $O_2$  ejercida por parte de la sepiolita, y a la interacción de los grupos hidroxilo de esta carga con los carbonilo del PLA y de los agentes compatibilizantes

---

usados. Otros autores también han reportado que la adición de montmorillonita al PLA limita su degradabilidad [19].

Es importante resaltar que la relación de viscosidades de los componentes de la mezcla ( $\eta_{PE1}/\eta_{PLA}$ ) a 200 °C y 3,14 rad/s aumenta con el tiempo, como consecuencia de la baja estabilidad térmica del PLA, lo cual repercute en la morfología final de la fase dispersa.

La degradación termomecánica en la extrusora es diferente a la reportada en el reómetro, porque las condiciones de procesado no son isotérmicas y las velocidades de deformación varían en las diferentes zonas de la configuración de los husillos. Además, en la extrusora puede ocurrir hidrólisis por la absorción de humedad por parte del PLA, aún cuando la materia prima haya sido secada previamente. En este trabajo se obtuvo una reducción del 40% de la viscosidad intrínseca del PLA procesado bajo las mismas condiciones que los compuestos y sus mezclas, esto es, 117 s de tiempo de residencia promedio en la extrusora, 3,18 k/h de caudal másico y 100 rpm de frecuencia de giro de los husillos.

En el área de investigación de mezclado de polímeros, el fenómeno de rompimiento de las gotas de la fase dispersa ha sido investigado ampliamente, pero el efecto de la degradación termomecánica de la fase continua (en este caso el PLA) durante ese proceso no ha sido explorado suficientemente. Durante la extrusión, la viscosidad en corte del PLA se reduce (y con ello una disminución de los esfuerzos de corte con el tiempo) lo que produce un efecto negativo en la dispersión de la fase dispersa (PE), es decir, un aumento en el tamaño de las gotas.

Con respecto a las propiedades térmicas de los polímeros de partida, es bien conocido que el PLA tiene una baja velocidad de cristalización debido a su esqueleto rígido y que el grado de cristalinidad que puede alcanzar 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. Durante la fusión, en el segundo calentamiento, se apreció la formación de cristales durante el ensayo del PLA extruido (en mucho menor grado) y del PLA con la sepiolita (cristalización en frío y fusión en mayor proporción). Debido a la degradación durante el procesado, 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. No se descarta, sin embargo, un posible efecto nucleante debido a la buena dispersión de la sepiolita, ni tampoco un efecto de mayor degradación hidrolítica del polímero inducida por el carácter hidrofílico de la arcilla, aunque, como fue comentado anteriormente, la degradación termomecánica del compuesto de PLA fue menor que la del PLA puro en los ensayos de reometría dinámica en condiciones isotérmicas. Por otra parte, la presencia de la sepiolita no afecta la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del PLA, que ocurre aproximadamente a 64 °C.

La morfología de las mezclas sin sepiolita no mostró evidencia de buena adhesión entre las fases, aún cuando estaban presentes los polímeros funcionalizados. Como es sabido, el mezclado de polímeros con diferentes temperaturas de fusión y comportamiento reológico en la extrusora es un proceso muy complejo. En la primera etapa, el polímero con la menor temperatura de fusión forma la fase continua (PE1), y en las etapas siguientes, ocurre una inversión de fases cuando la fase mayoritaria (PLA) alcanza su temperatura de fusión y forma la matriz. Es por ello que en las mezclas se observa una morfología tipo "salami" con inclusiones de PLA y/o SEBS-g-MA que quedaron atrapadas dentro de las gotas de polietileno, que a su vez modifican la dispersión ulterior de esas gotas por su influencia en las propiedades reológicas del PE y porque disminuye la cantidad de compatibilizante que puede reaccionar en la interfase. Las mezclas preparadas con polietileno funcionalizado como agente compatibilizante no presentan este problema porque funde a temperaturas muy parecidas al PE de la fase dispersa.

Las fotomicrografías de TEM revelaron que la sepiolita, en forma de fibrillas individuales, se ubica tanto en la matriz como en la fase dispersa y en la interfase, probablemente debido a la secuencia de adición de los materiales en la extrusora. En la interfase, los grupos silanoles de la superficie de la arcilla pueden interactuar con los grupos carbonilo de los polímeros funcionalizados con anhídrido maleico, o también son posibles las interacciones físicas tipo enlaces de hidrógeno. Por su parte, las fotomicrografías de SEM revelaron que las mezclas del nanocompuesto poseen un tamaño de fase dispersa menor que sus homólogas sin arcilla, debido probablemente a la mayor viscosidad del nPLA y/o a la mayor estabilidad térmica del nanocompuesto a 200 °C. Adicionalmente, la localización de la arcilla en la interfase pudiese estar evitando la coalescencia de las gotas de la fase dispersa. Cuando se usó el agente compatibilizante SEBS-g-MA, se obtuvo menor tamaño de la fase dispersa y ligeramente mayor grado de adhesión entre fases, probablemente también debido al

---

mayor grado de funcionalización de éste (mayor interacción entre los grupos hidroxilo de la sepiolita y los grupos anhídrido del compatibilizante).

La resistencia a la tracción y la elongación a la ruptura del PLA decrecen con el peso molecular (degradación), pero el módulo de Young se ve menos afectado porque esa disminución del peso molecular está parcialmente contrarrestada por el aumento en el grado de cristalinidad por las cadenas más cortas. Adicionalmente, todas las mezclas sin arcilla mostraron menores valores de módulo de Young y resistencia a la tracción y mayores valores de elongación a la ruptura y de tenacidad que el PLA debido a la presencia del PE. Las mezclas con SEBS-g-MA como agente compatibilizante mostraron una mayor tenacidad.

En los compuestos de nPLA, la presencia de la sepiolita incrementó el grado de cristalinidad del PLA, con el consecuente aumento del módulo de Young. El aumento del módulo también puede atribuirse a que las fibrillas de la sepiolita, además de ser incompresibles e indeformables, proveen un área de contacto grande por su adecuada dispersión en la matriz, promoviendo un aumento en la rigidez. Los mayores valores de la resistencia a la tracción en el nanocompuesto de PLA pudieran también atribuirse a la orientación de las fibras individuales durante el ensayo tensil. Cuando se comparan los compuestos de nPLA con polietileno con las mezclas homólogas PLA/PE sin arcilla, sólo se consiguió un ligero aumento de la resistencia tensil y del módulo de Young al añadir la sepiolita, probablemente debido a las pocas interacciones entre los componentes de la mezcla. Además, el uso de SEBS-g-MA como agente compatibilizante en los compuestos produjo mayores módulos, elongaciones a la ruptura, esfuerzo de fluencia y tenacidad que el PE-g-MA. No obstante, la presencia de la sepiolita en la interfase o en los agentes funcionalizados redujo su posibilidad de cavitación y su efectividad como compatibilizantes, por lo cual resultó una menor elongación a la ruptura que en las mezclas homólogas sin arcilla.

La incorporación de sepiolita al PLA no mostró un comportamiento efectivo de barrera al transporte de los productos de bajo peso molecular formados durante la descomposición en TGA, sino que actuó sólo como una carga inerte a los efectos de degradación del polímero. Sin embargo, en los compuestos con polietileno, la sepiolita parece aumentar la estabilidad térmica a temperaturas inferiores a 400 °C, sin que esto implique un aumento de la estabilidad con respecto a la de los materiales puros.

---

Las propiedades reológicas de los compuestos están relacionadas con su morfología, la interacción entre las fases, la fracción volumétrica, tamaño y forma de partícula de la carga e interacciones carga-polímero. Comportamiento tipo sólido, mayor carácter pseudoplástico, mayores viscosidades y módulos de almacenamiento se han reportado en los compuestos y nanocompuestos. Hay dos factores que pueden contribuir al comportamiento tipo fluencia observado experimentalmente en los compuestos fundidos: uno es la interacción partícula-partícula y el otro la interacción partícula-matriz.

El PLA puro muestra una zona terminal de flujo típica de homopolímeros, donde  $G'$  es proporcional a  $G''^2$  (es decir, la pendiente de la zona terminal es cercana a 2). Sin embargo, el nPLA muestra un comportamiento tipo sólido, mayor pseudoplasticidad, mayor viscosidad a bajas frecuencias, y un alto valor del módulo de almacenamiento a bajos valores del módulo de pérdidas. Este resultado no sólo se atribuye a un alto grado de dispersión de la sepiolita, sino a posibles interacciones entre la superficie de la carga y el agente compatibilizante. La misma tendencia se obtuvo al comparar las propiedades reológicas de las mezclas con las de sus compuestos homólogos.

#### **II.4. Conclusiones**

- Los espectros de FTIR de los polietilenos funcionalizados demuestran la inserción del dietilmaleato en el polietileno.
  - El grado de funcionalización conseguido varió entre 0,04 y 0,44 % molar. Además aumentó con la dosis de radiación y con la concentración de DEM, lo cual era el comportamiento esperado.
  - Se consiguió una competencia entre la reacción de inserción del monómero funcional y las reacciones colaterales o secundarias que resultan por la combinación de los macrorradicales formados, que incluyen rompimiento de cadenas, formación de ramificaciones largas y/o entrecruzamientos. Las mayores eficiencias se lograron a las menores concentraciones de DEM.
  - En la medida que la dosis de irradiación aumenta, el peso molecular promedio del polietileno funcionalizado obtenido es mayor, debido a la formación de ramificaciones largas y/o entrecruzamientos entre las cadenas del polímero. A dosis superiores a 100 kGy se obtienen materiales con cierto grado de entrecruzamiento.
  - La inserción del DEM y la producción de ramificaciones en las cadenas disminuyeron la temperatura pico de fusión y el grado de cristalinidad.
  - Las curvas de SSA muestran una clara reducción de la longitud de las secuencias más lineales del polietileno a través del decrecimiento, y en
-



algunos casos, la completa desaparición del pico que funde a mayor temperatura, correspondiente a las poblaciones de mayor espesor lamelar. Estos resultados permiten concluir que los radicales libres formados por la irradiación Gamma para la inserción del DEM y que también producen las modificaciones de la cadena principal se generan preferencialmente en los carbonos secundarios de las secuencias  $-\text{CH}_2-$  más regulares.

- El PLA experimenta degradación térmica severa durante su procesado. El decrecimiento significativo del peso molecular promedio del polímero en el tiempo se puede atribuir a degradación radical, hidrolítica (común en los poliésteres), y/o a la presencia de catalizadores residuales que pueden promover reacciones de transesterificación a altas temperaturas.

- Los resultados de reometría dinámica permiten concluir que la cinética de las reacciones de degradación isotérmica del PLA sigue principalmente un mecanismo de rompimiento de cadenas al azar, en varias etapas.

- El compuesto de PLA y los de sus mezclas no mostraron cambios significativos en la viscosidad compleja con el tiempo, lo que se traduce en una mayor estabilidad termo-oxidativa de estos materiales con arcilla a 200 °C, atribuida a la barrera física al  $\text{O}_2$  ejercida por parte de la sepiolita, y a la interacción de los grupos hidroxilo de esta carga con los carbonilo de los agentes compatibilizantes usados. Resultados similares se obtuvieron por TGA.

- La relación de viscosidades de los componentes de la mezcla ( $\eta_{\text{PEI}}/\eta_{\text{PLA}}$ ) a temperatura y frecuencia constantes aumenta con el tiempo, como consecuencia de la baja estabilidad térmica del PLA, lo cual repercute en la morfología final de la fase dispersa.

- La degradación termomecánica en la extrusora es diferente a la reportada en el reómetro, porque las condiciones de procesado no son isotérmicas y las velocidades de deformación varían en las diferentes zonas de la configuración de los husillos.

- Debido a la degradación durante el procesado, los segmentos de cadenas más cortos, con menor cantidad de enredos y con mayor movilidad molecular a las temperaturas del análisis por DSC pueden reorganizarse, de un estado desordenado a uno más ordenado, ocasionando la formación de estructuras cristalinas.

- La morfología de las mezclas sin sepiolita no mostró evidencia de buena adhesión entre las fases, aún cuando estaban presentes los polímeros funcionalizados.

- Las fotomicrografías de SEM revelaron que las mezclas del nanocompuesto poseen un tamaño de fase dispersa menor que sus homólogas sin arcilla, debido probablemente a la mayor viscosidad del nPLA y/o a la mayor estabilidad térmica del nanocompuesto a 200 °C. Adicionalmente, la

---

localización de la arcilla en la interfase pudiese estar evitando la coalescencia de las gotas de la fase dispersa.

- Las fotomicrografías de TEM revelaron que la sepiolita, en forma de fibrillas individuales, se ubica tanto en la matriz como en la fase dispersa, y en la interfase, probablemente debido a la secuencia de adición de los materiales en la extrusora.

- En el compuesto de nPLA, la presencia de la sepiolita incrementó el módulo de Young y la resistencia a la tracción.

- La efectividad de los polímeros funcionalizados utilizados como compatibilizantes se confirmó con la presencia de un punto de fluencia en las curvas esfuerzo-deformación y por el aumento en la elongación a la ruptura y tenacidad de los compuestos.

- Cuando se comparan los compuestos de nPLA con polietileno, con las mezclas homólogas PLA/PE sin arcilla, sólo se observa un ligero aumento de la resistencia tensil y del módulo de Young al añadir la sepiolita. La presencia de la sepiolita en la interfase o en los agentes funcionalizados redujo su posibilidad de cavitación y su efectividad como compatibilizantes, por lo cual resultó una menor elongación a la ruptura que en las mezclas homólogas sin arcilla.

## II.5. Referencias

- [1] Cotelli, M., Bronco, S., China, C., *Polym Degrad Stab*, **95**, 332 (2010)
  - [2] Anderson, K., Lim, S., Hillmyer, M., *J Appl Polym Sci*, **89**, 3757 (2003)
  - [3] Wang, Y., Hillmyer, M., *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, **39**, 2755 (2001)
  - [4] Ho, C. H., Wang, C., Lin, C., Lee, Y., *Polymer*, **49**, 3902 (2008)
  - [5] Paul, D., Newman, S., "Polymer Blends", Academic Press, New York, 1978
  - [6] Baker, W. E., Scott, C., Hu, G. H., "Reactive Polymer Blending", Hanser Publishers, Cincinnati, 2001
  - [7] Charlesby, A., "Radiation Processing of Polymers. Progress in Rubber and Plastics Technology", Interscience Publishers, Londres, 1985
  - [8] Bard, Y., Ali, Z., Zahran, A., Khafagy, R., *Polym Int*, **49**, 1555 (2000)
  - [9] Hawkins, W. "Polymer Degradation and Stabilization", Springer Verlag, Gran Bretaña, 1984
  - [10] Chapiro, A., "Radiation Chemistry of Polymeric Systems, High Polymers", Interscience Publishers, Londres, 1962
  - [11] Parkinson, W. "Radiation Resistant-Polymers", 2da Edición; Mark, H., Bikales, N., Overberger, C., Menges, J., Eds., *Encyclopaedia of Polymer Science & Engineering*, Wiley, New York, 1987, Vol. 13, pp 667-705
  - [12] Russell, K. E., *Prog Polym Sci*, **27**, 1007 (2002)
  - [13] Ray, S. S., Okamoto, M., *Prog Polym Sci*, **28**, 1539 (2003)
-

- [14] Pavlidou, S., Papaspyrides, C. D., Prog Polym Sci, **33**, 1119 (2008)
  - [15] Bourbigot, S., Fontaine, G., Polym Test, **27**, 2 (2008)
  - [16] Fukushima, K., Tabuani, D., Camino, G., Mater Sci Eng, **29**, 1433 (2009)
  - [17] Van der Wal, D. J., Janssen, L. P. B. M. SPE ANTEC Tech Papers, **2**, 1440 (1994)
  - [18] Liu, X., Zou, Y., Li, W., Cao, G., Chen, W., Polym Degrad Stab, **91**, 3259 (2006)
  - [19] Zhou, Q., Xanthos, M., Polym Degrad Stab, **94**, 327 (2009)
-

## **CAPÍTULO III**

### **NANOCOMPUESTOS DE PLA Y SUS MEZCLAS CON POLIPROPILENO**

Este capítulo describe la metodología, los resultados y las conclusiones de la caracterización de nanocompuestos preparados a partir de mezclas de PLA, polipropileno y nanoarcillas, utilizando polímeros funcionalizados comerciales y otros preparados en el laboratorio. Parte de esos resultados han sido publicados en el artículo "Nanocomposites of PLA/PP Blends Based on Sepiolite", por Nuñez, K., Rosales, C., Perera, R., Villarreal, N., Pastor, J. M., en *Polymer Bulletin*, 2011, **67**:1991-2016. Sin embargo, los resultados de análisis de estabilidad térmica por TGA presentados en este capítulo no han sido publicados todavía.

#### **III.1. Introducción**

Diseñar materiales de bajo costo que cumplan con especificaciones tales como buenas propiedades mecánicas, de barrera y biodegradabilidad para ser utilizados como empaques, es una tarea compleja. Además, como los empaques y contenedores con propiedades de barrera se fabrican por co-extrusión, la tecnología de los nanocompuestos y de la mezcla de polímeros son alternativas prometedoras para estos fines, que sustituirían ese procesado por el más convencional de extrusión [1, 2].

Como ya ha sido mencionado, el poli(ácido láctico) es un material biodegradable con muy baja tenacidad y propiedades de barrera a O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y agua. Por el contrario, el polipropileno (PP) es una poliolefina de bajo costo con mayor ductilidad y buenas propiedades de barrera al agua. En consecuencia, un material obtenido a partir del mezclado de un nanocompuesto de PLA con PP pudiera ser una alternativa para satisfacer los requerimientos de diferentes aplicaciones de empaque, aunque se sabe que la inmiscibilidad entre ellos es de esperarse. Por esta razón, debe tomarse en consideración la posibilidad de añadir agentes compatibilizantes, que actúen

---

como agentes interfaciales [3, 4]. Otro posible mecanismo de compatibilización surge como consecuencia de la adición y migración de la carga hacia la interfase, donde se forma una barrera sólida que inhibe o previene la coalescencia de las gotas de la fase dispersa, de por sí más pequeñas debido al incremento esperado de la viscosidad de la fase matriz [5].

La mayoría de los trabajos reportados en la literatura versa sobre nanocompuestos de PLA preparados con montmorillonita como carga [1, 6-8]. Algunos pocos se refieren al uso de sepiolita, pero los factores que influyen o determinan la dispersión de la sepiolita en mezclas de PLA con poliolefinas han sido poco investigados [9, 10]. Fue por tanto el objetivo principal del trabajo que se describe en este capítulo estudiar la efectividad de cuatro polímeros funcionalizados con anhídrido maleico (MA): un elastómero termoplástico de estireno/etileno-butileno/estireno, dos polipropilenos y un polietileno metalocénico, como posibles materiales que aumenten la tenacidad en nanocompuestos de PLA y polipropileno, como matriz y fase dispersa, respectivamente, y sepiolita, como la carga.

## **III.2. Metodología Experimental**

### III.2.1. Preparación del Nanocompuesto de PLA y Mezclas con Polipropileno

Se usaron un PLA y dos polipropilenos con pesos moleculares promedios en peso diferentes (PP1 y PP2), como fase continua el primero y fases dispersa los segundos, en las mezclas. Se añadieron también cuatro polímeros funcionalizados con anhídrido maleico (MA) como compatibilizantes. Dos de ellos fueron de grado comercial: un elastómero termoplástico de estireno/etileno-butileno/estireno (SEBS-g-MA) y un polipropileno (PP3-g-MA). Los otros dos fueron funcionalizados en nuestro laboratorio con peróxido de dicumilo (DCP) y anhídrido maleico (MA) en un mezclador interno HAAKE: el mismo PP1 usado como fase dispersa y un polietileno metalocénico (PEm) (PP1-g-MA y PEm-g-MA). La sepiolita fue de grado comercial Pangel HV CDT-11, suplida por TOLSA S.A., y se utilizó en una concentración nominal del 5% con respecto al peso total de polímero. La concentración de fase dispersa se fijó en 17 y 34% en peso, y la de agente compatibilizante en 3 y 6% en peso, según el caso.

El nanocompuesto de PLA (nPLA) y las mezclas se prepararon en una extrusora de doble husillo engranada corrotante marca BERSTORFF ECS-2E25 a 200 °C y 100 rpm. En la preparación de nPLA, todos los componentes

---

poliméricos fueron incorporados por el primer puerto y la sepiolita por el segundo puerto de alimentación. El contenido efectivo de sepiolita fue verificado por calcinación a 900 °C. Las muestras para análisis fueron moldeadas por compresión por 2,5 min a 200 °C. Todos los polímeros, compuestos y mezclas fueron secados en una estufa de vacío a 50 °C por 24 h antes de su preparación y ensayo. La sepiolita también fue secada antes del mezclado, a 100 °C durante 4 h.

Se hicieron un total de seis compuestos de PLA con sepiolita: tres de ellos con el polipropileno de mayor peso molecular (PP1) como fase dispersa y diferentes agentes compatibilizantes (SEBS-g-MA y PP1-g-MA), y los otros tres con el polipropileno de menor peso molecular (PP2) como fase dispersa, y PP1-g-MA, PP3-g-MA y PEm-g-MA como agentes compatibilizantes. Se prepararon también seis mezclas sin sepiolita para propósitos de comparación.

### III.2.2. Caracterización de los Polímeros Funcionalizados

#### - *Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)*

Se tomaron espectros de FTIR de películas moldeadas por compresión del polietileno y polipropileno funcionalizados para determinar su grado de funcionalización a partir de curvas de calibración reportadas en la literatura [11, 12], usando un equipo BRUKER FTIR ATR Vertex 70 a una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

### III.2.3. Caracterización del Nanocompuesto de PLA y Mezclas con Polipropileno

#### - *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*

Se utilizó un equipo METTLER TOLEDO DSC 821/400 para estudiar las propiedades térmicas de los materiales. Los barridos de temperatura se hicieron bajo flujo constante de nitrógeno, y consistieron en un calentamiento inicial desde 25 °C hasta 280 °C, un borrado de historia térmica durante cinco minutos a 280 °C, un enfriamiento hasta -20 °C, seguido inmediatamente por un calentamiento hasta 280 °C, todo a una tasa de 10 °C/min. Las entalpías de cristalización de materiales 100% cristalinos se tomaron como 93, 293 y 207 J/g para el PLA, PE e iPP, respectivamente.

---

- *Reometría Dinámica de Disco Oscilante*

Las muestras de los polímeros puros fueron sometidas a corte oscilatorio en un reómetro HAAKE RS-600 en un rango de frecuencias de 1-100 rad/s a 200 °C. Se realizaron también barridos isotérmicos a deformación constante durante 30 min, a una temperatura de 200 °C y frecuencias de 3,14 y 6,26 rad/s en el caso del PLA puro, y a 0,5 rad/s en el PLA, nPLA y sus mezclas, para tomar en cuenta el efecto de la degradación termo-oxidativa del PLA a altas temperaturas con el tiempo. Se reportaron las viscosidades de las muestras, y los módulos de almacenamiento y de pérdidas  $G'$  y  $G''$ , respectivamente.

- *Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM)*

Para analizar la morfología de los compuestos preparados, se observaron las muestras de nPLA y sus mezclas por TEM, usando un equipo JEOL JEM 2000FX, a un voltaje de aceleración de 200 kV. Las muestras se prepararon con un ultramicrotomo Ultracut S marca Leica, y algunas se tiñeron con  $OsO_4$ . También se estudió, mediante SEM, la morfología de la superficie de muestras fracturadas criogénicamente, con un equipo HITACHI S-4700 y un voltaje de aceleración de 20 kV, después de recubirla con oro.

- *Medición de Propiedades Mecánicas en Tracción*

Se realizaron ensayos tensiles a probetas moldeadas por compresión, usando un equipo LLOYD INSTRUMENTS a una velocidad de desplazamiento de mordazas de 1 mm/min, a temperatura ambiente, siguiendo el procedimiento estandarizado en la norma ASTM D638. Las probetas fueron secadas en una estufa de vacío a 50 °C por 24 horas antes de ensayarlas.

- *Análisis Termogravimétrico (TGA)*

Se utilizó un equipo METTLER TOLEDO TGA851, usando una tasa de calentamiento de 10 °C/min desde 50 hasta 900 °C bajo atmósfera de nitrógeno, para medir la estabilidad térmica de los materiales preparados. Se reportan las temperaturas para un 5% de pérdida de peso y la temperatura para la máxima velocidad de pérdida de peso.

---

### III.3. Resultados

#### III.3.1. Grado de Funcionalización y Comportamiento Reológico de los Polímeros Usados como Compatibilizantes

Las poliolefinas funcionalizadas en el laboratorio y la funcionalizada grado comercial tienen grados de funcionalización similares (entre 0,82 y 1,01 % en peso, medidos en el laboratorio), mientras que el SEBS-g-MA comercial tiene un grado de funcionalización de 1,6 % en peso (este último es el reportado por los fabricantes).

El comportamiento reológico de los materiales funcionalizados es una consecuencia de las reacciones colaterales o secundarias que tienen lugar durante el proceso de inserción del anhídrido maleico. Es así como el PP1-g-MA y el SEBS-g-MA tienen menores viscosidades que sus polímeros puros de partida, producto de escisiones  $\beta$  que ocurrieron durante la funcionalización. Por el contrario, el PEm-g-MA muestra mayores valores de  $\eta^*$  y  $G'$  que el PEm de partida, resultado de la formación de ramificaciones largas durante el mencionado proceso [11, 12].

#### III.3.2. Nanocompuesto de PLA con sepiolita y Mezclas con Polipropileno

Como ya fue reportado en el capítulo anterior, el PLA experimenta degradación térmica severa durante su procesado, atribuida a degradación radical, hidrolítica y/o a la presencia de catalizadores residuales que pueden promover reacciones de transesterificación a altas temperaturas. Para estudiar esta degradación se realizaron barridos isotérmicos en el reómetro de disco oscilante a deformación constante durante 30 minutos, a una temperatura de 200 °C y a frecuencias fijas de 3,14 y 6,28 rad/s. Utilizando la misma metodología del capítulo anterior de combinación del modelo de degradación y la relación bien conocida entre el peso molecular de un polímero y su viscosidad newtoniana  $\eta_0$ , se estimaron los valores de  $\eta^*(0)$ . Los valores de viscosidad del PLA obtenidos usando el modelo de degradación térmica y los hallados con las ecuaciones de polinomios de orden alto para ajustar los valores a tiempo cero a 3,14 y 6,28 rad/s son muy similares. El buen ajuste (coeficiente de correlación de 0,997) de las curvas de  $(\eta^*(t))^{-1/b}$  versus tiempo, a tiempos más cortos que 150 segundos, muestra que el mecanismo de degradación isotérmica predominante del PLA en el reómetro es el de rompimiento de cadenas al azar [13].

---



Igualmente, para poder determinar el módulo de almacenamiento  $G'$ , el de pérdidas  $G''$  y la viscosidad compleja  $\eta^*$  a tiempo cero del PLA y sus mezclas sin arcilla y del nanocompuesto de PLA a 0,5 rad/s después de su procesado, se ajustaron los datos obtenidos isotérmicamente con ecuaciones de polinomios de alto orden en el intervalo de tiempo entre 0 y 30 minutos, consiguiéndose un alto coeficiente de correlación (0,99). Los valores de  $G'$ ,  $G''$  y  $\eta^*$  del PLA y sus mezclas sin sepiolita disminuyen con el tiempo debido a la degradación termo-oxidativa del PLA, aunque la variación de la viscosidad en el tiempo de las mezclas fue menor que en el PLA puro, lo que se atribuye a la presencia de la fase de polipropileno más estable térmicamente. Los PP mostraron una alta estabilidad térmica a 200 °C y 0,5 rad/s en el intervalo de tiempo evaluado de 30 minutos. La viscosidad compleja y el módulo de almacenamiento de las mezclas sin sepiolita están relacionados con su morfología y/o degradación de su matriz durante el procesado.

Por el contrario, no se observaron cambios sustanciales en la viscosidad compleja del compuesto de PLA, ni de sus mezclas con PP y sepiolita con el tiempo, antes de siete minutos. Esto se traduce en una mayor estabilidad termo-oxidativa de estos materiales con arcilla a 200 °C, atribuida a la barrera física al  $O_2$  ejercida por parte de la sepiolita, y a la interacción de los grupos hidroxilo de esta carga con los carbonilo del PLA y de los agentes compatibilizantes usados [1, 14].

La relación de viscosidades de los componentes de las mezclas ( $\eta_{PP1}/\eta_{PLA}$  y  $\eta_{PP2}/\eta_{PLA}$ ) a 200 °C y 3,14 rad/s aumenta con el tiempo, como consecuencia de la baja estabilidad térmica del PLA, lo cual incide en la morfología final de la fase dispersa. La mayor relación de viscosidades de los componentes de la mezcla con el PP1 se debe a la mayor viscosidad del PP1. En general, las propiedades reológicas obtenidas de los polímeros de partida y de los agentes compatibilizantes son consecuencia directa de sus características moleculares. Con respecto a la morfología de las mezclas y compuestos preparados, las fotomicrografías no muestran evidencia de buena adhesión entre la matriz y la fase dispersa y el tamaño de partículas de esta última es grande, aún cuando se utilizaron cuatro agentes compatibilizantes diferentes. Sin embargo, algún tipo de interacción debe existir entre las fases porque la tenacidad en tensión aumentó, como se presentará más adelante.

El tamaño grande de las partículas de la fase dispersa se atribuye a la degradación del PLA en la extrusora, lo cual disminuye su peso molecular y aumenta la relación de viscosidades con las de los polipropilenos, produciéndose una disminución de los esfuerzos de corte de la matriz en el

---

tiempo. En este estudio, el PP1-g-MA parece más eficiente que el SEBS-g-MA como agente compatibilizante de las mezclas PLAPP1 (por el menor tamaño de la fase dispersa), aunque se esperaba mayor reactividad del SEBS-g-MA con el PLA por su mayor grado de funcionalización, lo cual favorecería la formación del copolímero en la interfase que disminuiría la coalescencia de las gotas de la fase dispersa. Por otra parte, el SEBS-g-MA requiere mayor temperatura para fluir, por lo que durante el mezclado en la extrusora el PP funde primero, y partículas de aquel quedan atrapadas en una morfología tipo "salami". Cuando después funde el PLA y ocurre la inversión de fases, debería haber migración sustancial del SEBS-g-MA desde el PLA y PP hacia la interfase, para que haya mayor cantidad disponible del compatibilizante y mayor eficiencia como emulsificante, lo cual no parece estar pasando por lo que se mencionó sobre las gotas de SEBS-g-MA dentro de las gotas de PP.

Adicionalmente, esta morfología tipo "salami" afecta la dispersión del componente minoritario debido a su influencia en las propiedades reológicas de la fase dispersa. No se descarta tampoco que la mayor concentración de MA en el SEBS funcionalizado pueda inducir mayor degradación térmica en el PLA, que también afectaría negativamente la dispersión del PP en la mezcla. Los poliopropilenos usados como agentes compatibilizantes tienen grados de funcionalización parecidos y funden junto con la fase dispersa, con lo cual el tamaño de la fase dispersa de las mezclas donde se incorporan son similares. El menor tamaño de partículas de la fase dispersa se consiguió en la mezcla que contiene PEm-g-MA.

Las fotomicrografías de TEM muestran que la sepiolita se localiza preferencialmente en el PLA y en la interfase PLA/PP, debido probablemente a la secuencia de adición de los componentes de los compuestos a la extrusora y al carácter más polar de las interfases. Además, se aprecian aglomerados y fibrillas individuales de aproximadamente 20 nm de diámetro, con lo cual estos materiales se pueden considerar como nanocompuestos. Se ha reportado que debido a la discontinuidad de la lámina exterior del silicato, hay una gran concentración de grupos silanoles presentes en su superficie externa que interactúan con los grupos carbonilos del MA, lo cual favorece las interacciones carga-polímero funcionalizado y su ubicación preferencial en la interfase [15].

Por otra parte, la morfología de los compuestos de PLA es diferente a la de las mezclas homólogas. A excepción del compuesto que contiene polietileno como agente compatibilizante, el tamaño de partícula de la fase dispersa en todos los demás materiales compuestos es menor cuando está

---

presente la sepiolita. Este hecho puede atribuirse bien sea a la mayor viscosidad o a una mayor estabilidad térmica en el tiempo a 200 °C del PLA con sepiolita que forma la matriz dentro de la extrusora, con lo cual la relación de viscosidades favorece la dispersión del PP en el proceso de extrusión. Adicionalmente, la localización de la sepiolita en la interfase forma una barrera sólida que previene la coalescencia de las partículas de la fase dispersa [5, 16-18].

Las propiedades mecánicas en tracción de las mezclas y de los compuestos muestran diferencias con las del PLA y nPLA. Al ser el polipropileno un polímero menos rígido y resistente pero más tenaz, le confiere a las mezclas y compuestos menores módulos y esfuerzos en el punto de ruptura, pero a su vez mayor elongación a la ruptura. Es importante mencionar que todas las curvas esfuerzo-deformación en tracción de las muestras que contenían polipropileno mostraron punto de fluencia, tanto en las mezclas sin sepiolita como en aquellas que la contenían. El resultado final es un aumento neto de la energía a la fractura. Este hecho resulta prometedor en la dirección de alcanzar el objetivo de obtención de un material adecuado para película de empaque, si bien es cierto que no se alcanzan las altas deformaciones a la ruptura de las poliolefinas.

La morfología de la fase dispersa tiene una gran influencia en las propiedades mecánicas de las muestras; es así como aquella mezcla con menor tamaño de la fase dispersa (PLAPP2C) tiene mayor resistencia a la tracción y tenacidad que la de mayor tamaño (PLAPP1 1), cuando se utiliza el mismo agente compatibilizante. La mezcla preparada con el agente compatibilizante de menor rigidez y resistencia a la tracción (PEm-g-MA, mezcla PLAPP2 B) fue la que arrojó mayor resistencia y tenacidad, debido a su morfología. Sin embargo, el módulo y la resistencia de esa mezcla disminuyeron un 21 y 5%, respectivamente, con respecto a los valores del PLA puro. Es decir, que la eficiencia del PEm-g-MA como agente para aumentar la tenacidad es mayor que la de los polipropilenos funcionalizados (PP1-g-MA y PP3-g-MA).

Como se esperaba, desde el punto de vista del mayor grado de funcionalización, el uso del SEBS-g-MA produjo materiales con mayores propiedades mecánicas (módulo, esfuerzos de fluencia y ruptura) en las mezclas que lo incorporan, comparado con el PP1-g-MA en la mezcla que usa el mismo PP (PP1). La mezcla de morfología co-continua, a pesar de tener mayor contenido de polipropileno, no mostró mayor tenacidad, como consecuencia directa de su morfología.

---

La incorporación de la sepiolita produce un aumento del módulo de Young y de la resistencia a la tracción de los materiales, que puede atribuirse, como ya se mencionó anteriormente, a que las partículas de sepiolita, además de ser incompresibles e indeformables, proveen un área de contacto grande por su adecuada dispersión en la matriz, promoviendo la interacción entre matriz y carga responsable del nivel de refuerzo. Es así como la mayor resistencia a la tracción y viscosidad en el fundido del nanocompuesto de PLA se puede atribuir a las restricciones de flujo de las cadenas del PLA causadas por estas interacciones. Además, la presencia de la sepiolita incrementa el grado de cristalinidad del PLA al actuar como agente nucleante, con el consecuente aumento del módulo de Young. Los mayores valores de la resistencia a la tracción en el nanocompuesto de PLA pudieran también explicarse por la orientación de las fibrillas individuales durante el ensayo tensil [19-22].

Cuando se trata de los compuestos preparados con las mezclas de polímeros y la sepiolita, otros factores importantes a tomar en cuenta para el reforzamiento del material, además de la concentración y dispersión de las fibrillas, son la morfología de la fase dispersa, el grado de funcionalización y propiedades mecánicas del agente compatibilizante (por la adhesión entre fases y posibilidad de cavitación) y la localización espacial de la carga. En este sentido, los compuestos de PLAPP1 con SEBS-g-MA como compatibilizante mostraron mayores valores de módulo de Young, esfuerzos de fluencia y de ruptura, elongación a la ruptura, viscosidad y módulo de almacenamiento, con similares tamaños de partícula de la fase dispersa, que aquellos donde se usó PP1-g-MA. En general, los compuestos con sepiolita tienen mayores valores de módulo y esfuerzos de fluencia similares que los de sus homólogos sin carga. No obstante, la presencia de la sepiolita en la interfase o en los agentes funcionalizados redujo su posibilidad de cavitación y su efectividad como compatibilizantes, por lo cual resultó una menor elongación a la ruptura que en las mezclas homólogas sin arcilla. Al comparar la elongación a la ruptura de los nanocompuestos de mezclas con PP, se consiguió mayores valores de este parámetro que en el PLA puro y que en el nPLA. Al igual que en el caso de las mezclas sin carga, la mayor tenacidad y elongación a la ruptura se consiguió en el compuesto con PEm-g-MA y PP2 como fase dispersa, pero debido al gran tamaño de partículas de su fase dispersa y peor dispersión de la sepiolita, se obtuvo una reducción de la resistencia a la tracción. Por el contrario, la mayor resistencia a la tracción y el mayor módulo se consiguieron en el compuesto nPLAPP2 A.

---

Con respecto a las propiedades reológicas de los nanocompuestos de las mezclas de PLA y PP, se obtuvieron mayores viscosidades complejas y módulos de almacenamiento a tiempo cero en estos cuando se comparan con sus análogos sin carga y con el nPLA.

### III.3.3. Resultados de Análisis de Estabilidad Térmica por TGA

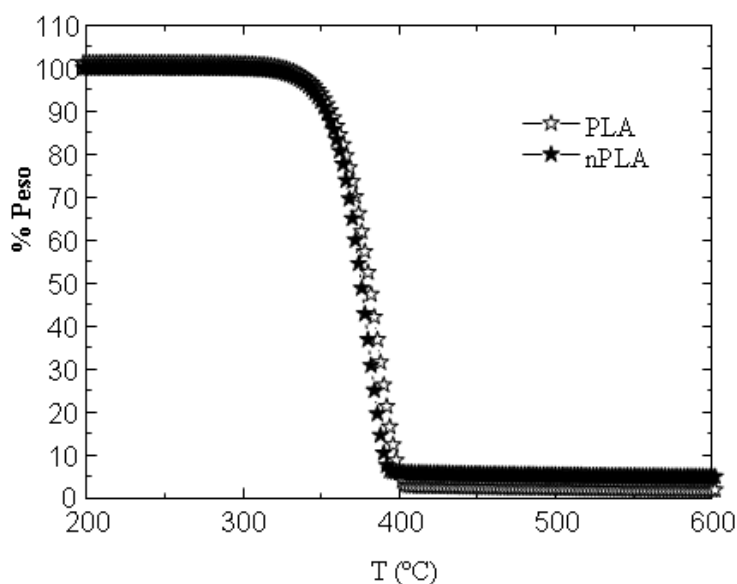
El estudio térmico de los materiales poliméricos es usualmente realizado por análisis termogravimétrico (TGA). La pérdida de masa debido a la degradación y formación de productos volátiles se registra como una función de la temperatura. Cuando la degradación térmica se lleva a cabo en atmósfera inerte (nitrógeno), no hay reacciones de descomposición del tipo oxidativa. En la figura III.1 se presenta el seguimiento de la degradación por TGA del PLA y del nanocompuesto de PLA con la sepiolita (nPLA) y en la Tabla III.1 se reportan las temperaturas de inicio de descomposición al 5 % de pérdida de masa ( $T_i$ ), las temperaturas de máxima descomposición para la fase PLA ( $T_{max_1}$ ) y de la fase dispersa ( $T_{max_2}$ ) en los compuestos y el porcentaje de retención de masa a una temperatura fija de 375 °C. De igual forma se reporta el porcentaje en peso de cenizas que queda a 900 °C, que representa la cantidad de material que no se descompone en el ensayo.

En la mencionada figura se observa que el proceso degradativo del PLA extruido y del nPLA ocurre en una etapa y que este último comienza a degradarse a una temperatura ligeramente menor. Además, puede verse que a 375 °C ha perdido más masa que el PLA sin la carga. Esto implica que la incorporación de sepiolita al PLA no mostró un comportamiento efectivo de barrera al transporte de los productos de bajo peso molecular formados durante la descomposición en TGA. Por el contrario, Liu y colaboradores [23] encontraron que la sepiolita incrementa la estabilidad térmica del PLA en compuestos preparados por mezclado con solvente, porque los grupos silanoles (Si-OH) de la arcilla interactúan fuertemente con los grupos éster del PLA. De esta forma la sepiolita se comporta entonces como un "agente de entrecruzamiento" que retarda el movimiento de las cadenas del polímero. Esta interacción química además promueve la dispersión de las fibrillas de la sepiolita. Cuando hay agregados de sepiolita, éstos actúan como una fuente de calor durante el ensayo de TGA, que acelera la descomposición del PLA. También Fukushima y colaboradores [10] reportaron mayor estabilidad térmica en sus nanocompuestos de PLA con sepiolita. Por su parte, Dhanushka y colaboradores [24] no encontraron cambios en la temperatura de inicio de la degradación en PLA con 10% de sepiolita y Tartaglione y colaboradores [25] reportan un efecto antagónico en nanocompuestos de

---

poliéster y sepiolita preparados en fundido: la arcilla puede incrementar la estabilidad térmica al actuar como una barrera aislante y al transporte de productos volátiles generados durante la descomposición del polímero, o acelerar su descomposición por sus sitios activos que catalizan la reacción tales como los grupos  $-OH$  o el agua absorbida.

Algunos autores han considerado diferentes mecanismos moleculares y de radicales para explicar la degradación térmica del PLA. De acuerdo a McNeill y Leiper [26] y Zeng y colaboradores [27], la ruta principal de reacción es una del tipo no-radical, de intercambio de éster que envuelve los  $-OH$  de extremos de cadena. Este mecanismo puede, dependiendo del tamaño del estado de transición cíclico, producir lactida, oligómeros o acetaldehído más monóxido de carbono. Kopinke y colaboradores [28] proponen que el mecanismo dominante es la transesterificación intramolecular del PLA, dando lugar a la formación de oligómeros cíclicos.



**Figura III.1.** Curvas de TGA del PLA y su compuesto nPLA.

En las figuras III.2 y III.3 se muestran las curvas obtenidas de los análisis por TGA de la estabilidad térmica de las mezclas y sus compuestos con sepiolita. Allí es posible apreciar la mayor estabilidad térmica del polipropileno cuando se le compara con el poli(ácido láctico). También es

---

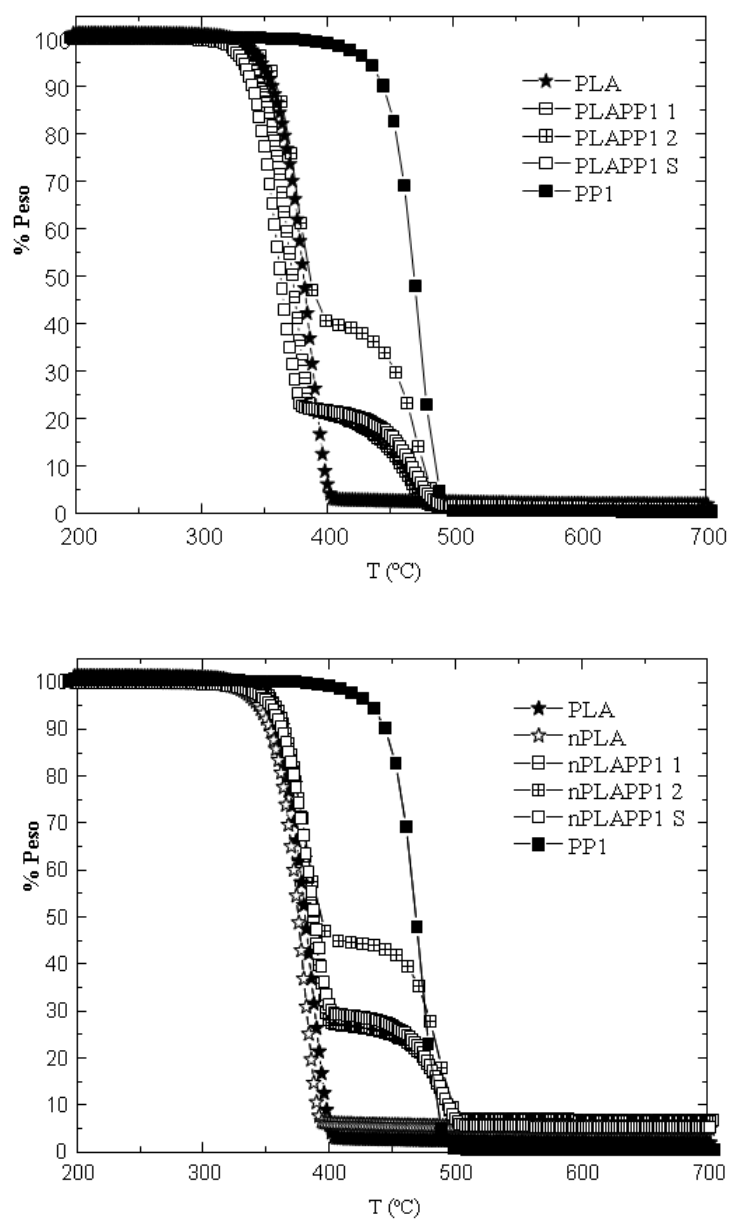
posible observar que en los gráficos de las mezclas están presentes, de forma separada, las manifestaciones de degradación de cada polímero que las constituyen, comportamiento típico de las mezclas inmiscibles.

Al agregar 17% del PP1 y 3% de compatibilizante al PLA disminuye la temperatura de inicio de descomposición y decrece la estabilidad térmica del PLA. Adicionalmente, a 375 °C se alcanzaron mayores pérdidas de masa en las mencionadas mezclas que en el PLA: la mezcla que contiene SEBS-g-MA perdió aproximadamente un 74 % de su masa, mientras que la compatibilizada con PP1-g-MA perdió 59 % de su masa, comparadas con una pérdida de masa de 36 % del PLA puro a esa misma temperatura. Sin embargo, al aumentar la concentración de PP1 en la mezcla, la temperatura de inicio de descomposición de la matriz de PLA aumenta por encima de la del PLA puro, y la pérdida de masa a 375 °C fue de 33%. Esto puede explicarse por el aumento en la concentración del polímero más estable térmicamente en la mezcla (PP1).

Por el contrario, la presencia de PP1 en los compuestos con sepiolita parece incrementar la estabilidad de la matriz de PLA, que se manifiesta en el aumento de la temperatura de inicio de degradación, además de que de la temperatura de máxima velocidad de degradación de la fase dispersa se incrementa en las mezclas con respecto a la del PP1 puro. Los compuestos retienen mayor masa a 375 °C que sus mezclas análogas. A temperaturas mayores que 400 °C, menores pérdidas de peso se consiguieron en las mezclas y compuestos debido a la presencia de PP1 como fase dispersa, con mayor estabilidad térmica que el PLA.

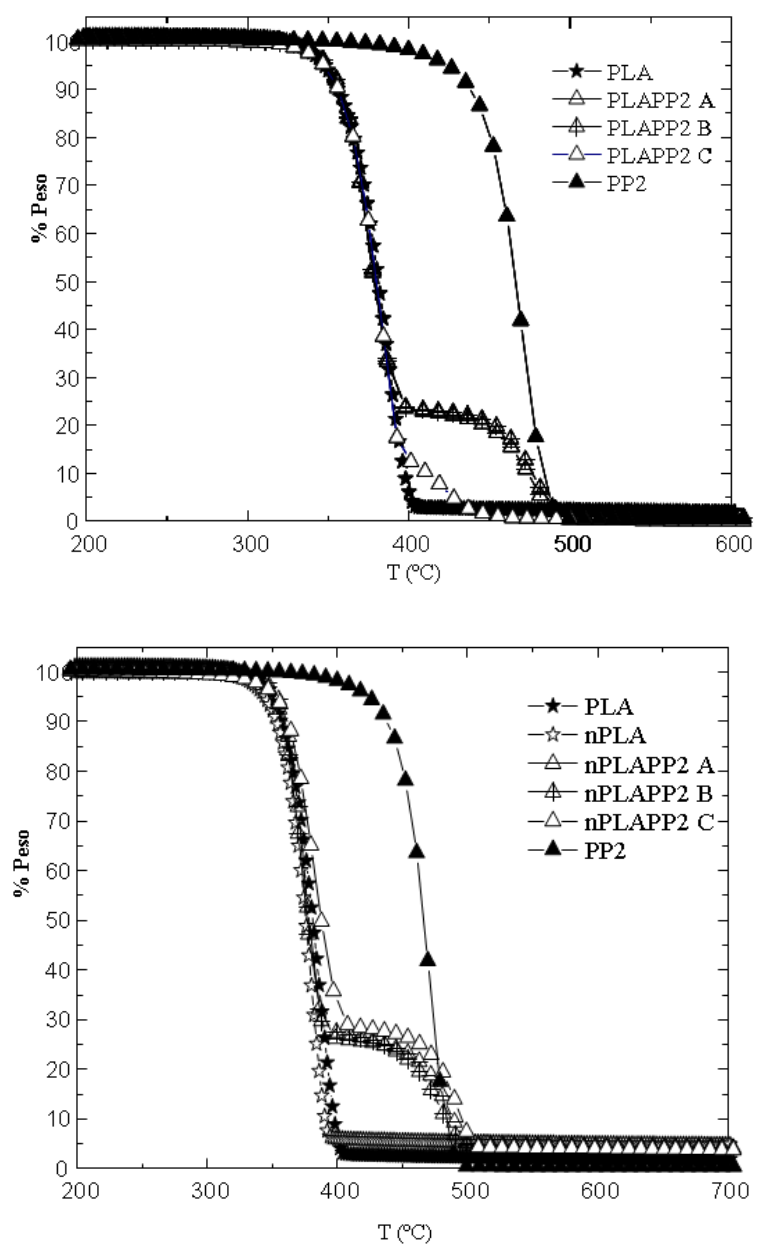
Cuando se analizan las curvas de TGA de las mezclas preparadas con el PP2 se obtiene un comportamiento dominado totalmente por el PLA, donde esa poliolefina no parece afectar la degradación de las mezclas (véase la Tabla III.1), aunque la muestra que contiene el PP funcionalizado en laboratorio arrojó un comportamiento anómalo. Estos resultados son diferentes a los obtenidos con el PP1. Por su parte, la incorporación de sepiolita a las mezclas de PLA con el PP2 no parece afectar significativamente la descomposición durante el ensayo de TGA, a excepción de la mezcla y compuesto que contienen el PP1-g-AM, donde la retención de masa a 375 °C se incrementa con la adición de la carga, probablemente relacionado con el menor tamaño de partículas de la fase dispersa entre todos los compuestos.

---



**Figura III.2.** Curvas de TGA de las mezclas (a) y compuestos (b) de PLA con PP1.





**Figura III.3.** Curvas de TGA de las mezclas (a) y compuestos (b) de PLA con PP

**Tabla III.1.** Temperaturas de inicio de descomposición ( $T_i$ ) y de máxima velocidad de degradación ( $T_{max}$ ) y porcentaje de retención de masa a 375 °C de los sistemas estudiados.

Sistema	Etapa 1 (PLA)			Etapa 2 (PP)		
	$T_i$ (°C)	$T_{max_1}$ (°C)	% retención de peso a 375 °C	$T_i$ (°C)	$T_{max_2}$ (°C)	Cenizas %peso
PLA	348	386	64			
PP1	434	478	100			
PLAPP1 1	342	374	41	420	463	
PLAPP1 2	356	382	67	428	474	
PLAPP1 S	333	360	26	433	469	
PP2	423	476	100			
PLAPP2 A	349	382	58	450	478	
PLAPP2 B	349	382	59	447	478	
PLAPP2 C	347	382	62			
nPLA	346	380	51			4,59
nPLAPP1 1	357	388	76	452	493	6,19
nPLAPP1 2	356	388	76	450	491	6,76
nPLAPP1 S	353	388	76	445	488	5,04
nPLAPP2 A	353	383	58	446	488	4,05
nPLAPP2 B	351	383	54	432	482	3,90
nPLAPP2 C	351	388	73	450	495	3,62

#### III.4. Conclusiones

- El comportamiento reológico de los materiales funcionalizados es una consecuencia de las reacciones colaterales o secundarias que tienen lugar durante el proceso de inserción del anhídrido maleico: el PP1-g-MA y el SEBS-g-MA tienen menores viscosidades que sus polímeros puros de partida, producto de escisiones  $\beta$  que ocurrieron durante la funcionalización, mientras que el PEm-g-MA muestra mayores valores de  $\eta^*$  y  $G'$  que el PEm de partida, resultado de la formación de ramificaciones largas durante el mencionado proceso.

- La efectividad de los polímeros funcionalizados usados como agentes que aumentan la tenacidad en los materiales estudiados se confirmó por la presencia del punto de fluencia en las curvas esfuerzo-deformación en

tracción y por el incremento en la elongación a la ruptura y la energía consumida durante la deformación.

- Se consiguió la reducción de la viscosidad y del módulo de almacenamiento con el tiempo en el PLA puro y en sus mezclas sin sepiolita debido a la degradación del PLA en el reómetro a 200 °C. Sin embargo, se reporta una menor variación de la viscosidad en el tiempo de las mezclas que en el PLA puro, debido probablemente a la presencia de la fase de polipropileno que les confiere mayor estabilidad térmica.
  - El tamaño grande de las partículas de la fase dispersa en las mezclas de PLA con PP sin sepiolita se puede atribuir a la degradación de la matriz de PLA durante el proceso de extrusión.
  - Los resultados muestran mayor estabilidad termo-oxidativa de los compuestos que las mezclas sin sepiolita a 200 °C en el reómetro, atribuida a la barrera física al O<sub>2</sub> ejercida por parte de la sepiolita, y a la interacción de los grupos hidroxilo de esta carga con los carbonilo del PLA y de los agentes compatibilizantes usados.
  - La presencia de sepiolita en la interfase del PP o en los agentes compatibilizantes reduce la habilidad de cavitación y la efectividad de estos, lo que resulta en una menor elongación a la ruptura que la de las mezclas sin arcilla.
  - Los nanocompuestos de las mezclas exhibieron menor resistencia a la tracción y módulo, y mayores elongación a la ruptura, tenacidad, viscosidad compleja y módulo de almacenamiento comparados con los del nanocompuesto de PLA.
  - El nanocompuesto preparado con PEm-g-MA como compatibilizante y PP2 como fase dispersa fue el más tenaz de todos.
  - La incorporación de sepiolita al PLA no mostró un comportamiento efectivo de barrera al transporte de los productos de bajo peso molecular formados durante la descomposición en TGA.
  - En las mezclas, al agregar 17% del PP1 al PLA disminuye la temperatura de inicio de descomposición y decrece la estabilidad térmica del PLA. Por el contrario, la presencia de PP1 en los compuestos con sepiolita parece incrementar la estabilidad de la matriz de PLA.
  - Cuando se analizan las curvas de TGA de las mezclas preparadas con el PP2 se obtiene un comportamiento dominado totalmente por el PLA, donde esa poliolefina no parece afectar la degradación de las mezclas. Por su parte, la incorporación de sepiolita a las mezclas de PLA con el PP2 no parece afectar significativamente la descomposición durante el ensayo de TGA, a excepción de la mezcla y compuesto que contienen el PP1-g-AM, donde la retención de masa a 375 °C se incrementa con la adición de la carga, probablemente
-

relacionado con el menor tamaño de partículas de la fase dispersa obtenido entre todos los compuestos.

- La combinación de las interacciones entre la sepiolita (grupos OH) y los grupos carbonilo de los compatibilizantes, la dispersión de la arcilla, la morfología de las mezclas, la degradación de la matriz de PLA en el proceso de mezclado, y el tipo, contenido y propiedades tensiles, reológicas y térmicas de los componentes de la mezcla determinan las propiedades tensiles, reológicas y térmicas en los compuestos estudiados.

### III.5. Referencias

- [1] Ray, S. S., Okamoto, M., *Prog Polym Sci*, **28**, 1539 (2003)
  - [2] Pavlidou, S., Papaspyrides, C. D., *Prog Polym Sci*, **33**, 1119 (2008)
  - [3] Paul, D. R., Newman, S., "Polymer Blends", Academic Press, New York, 1978
  - [4] Baker, W., Scott, C., Hu, G. H., "Reactive Polymer Blending", Hanser Publishers, Cincinnati, 2001
  - [5] Fenouillot F., Cassagnau, P., Majesté, J. C., *Polymer*, **50**, 1333 (2009)
  - [6] Bourbigot, S., Fontaine, G., *Polym Test*, **27**, 2 (2008)
  - [7] Ray, S. S., Maiti, P., Okamoto, M., Yamada, K., Ueda K., *Macromolecules*, **35**, 3104 (2002)
  - [8] Ray, S. S., Bousmina, M., *Prog Mater Sci*, **50**, 962 (2005)
  - [9] Shaobo, X., Zhang, S., Wang, F., Yang, M., Seguela, R., Lefevre, J. M., *Compos Sci Technol*, **67**, 2334 (2007)
  - [10] Fukushima, K., Tabuani, D., Camino, G., *Mater Sci Eng*, **29**, 1433 (2009)
  - [11] Nachtigall S. M. B., Baumhardt, R., Mauler, R. S., *Polym Eng Sci*, **39**, 630 (1999)
  - [12] Moad, G., *Prog Polym Sci*, **24**, 81 (1999)
  - [13] Liu, X., Zou, Y., Li, W., Cao, G., Chen, W., *Polym Degrad Stabil*, **91**, 3259 (2006)
  - [14] Zhou, Q., Xanthos, M., *Polym Degrad Stabil*, **94**, 327 (2009)
  - [15] Grim, R., "Clay Mineralogy", McGraw-Hill, New York, 1962
  - [16] Chow, W. S., Bakar, A. A., Mohd, Z. A., Karger-Kocsis, J., Ishiaku, U. S., *Eur Polym J*, **41**, 687 (2005)
  - [17] Gallego, R., García-López, D., López-Quintana, S., Gobernado-Mitre, I., Merino, J. C., Pastor, J. M., *J Appl Polym Sci*, **109**, 1556 (2008)
  - [18] Dasari, A., Yu, Z. Z., Mai, Y. W., *Polymer*, **46**, 5986 (2005)
  - [19] Ray, S. S., Yamada, K., Okamoto, M., Ueda, K., *Polymer*, **44**, 857 (2003)
  - [20] Arroyo, O. H., Huneault, M. A., Favis, B. D., Bureau, M. N., *Polym Composite*, **31**, 114 (2010)
-

- [21] Galgali, G., Ramesh, C., Lele, A., *Macromolecules*, **34**, 852 (2001)
- [22] Durmus, A., Kasgoz, A., Macosko, C. W., *Polymer*, **48**, 4492 (2007)
- [23] Liu, M., Pu, M., Ma, H., *Compos Sci Technol*, **72**, 1508 (2012)
- [24] Dhanushka Hapuarachchi, T., Peijs, T., *Composites* **41**, 954 (2010)
- [25] Tartaglione, G., Tabuani, D., Camino, G., Moisio, M., *Compos Sci Technol*, **68**, 451 (2008)
- [26] McNeill, I. C., Leiper, H. A., *Polym Degrad Stabil*, **11**, 309 (1985)
- [27] Zeng, Q. H., Yu, A. B., Lu, G. Q., Paul, D. R., *J Nanosci Nanotechnol*, **5**, 1574 (2005)
- [28] Kopinke, F., Remmler, M., Mackenzie, K., Möder, M., Wachsen, O., *Polym Degrad Stabil*, **53**, 329 (1996)
-

## **CAPÍTULO IV**

### **NANOCOMPUESTOS DE PLA Y SUS MEZCLAS CON EL COPOLÍMERO DE ETILENO –ACETATO DE VINILO (EVA)**

En este capítulo se describe la metodología, los resultados y las conclusiones de la caracterización de nanocompuestos preparados a partir de mezclas de PLA con el copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) y las nanoarcillas montmorillonita (MMT) y sepiolita. La incorporación del EVA se hizo con la finalidad de disminuir la alta rigidez y fragilidad propias de los nanocompuestos de PLA y aumentar los porcentajes de elongación a la ruptura, que le darían una característica indispensable en el uso final que se le pretende dar al material: empaque para alimentos. Con esta mezcla, se deseó conservar la fácil descomposición del polímero en el ambiente, al mismo tiempo que se obtendría un material resistente y flexible. Las muestras fueron preparadas de dos formas distintas: en un caso, se mezclaron los componentes en el fundido en una extrusora y se moldearon por compresión películas y láminas; en el segundo caso, después de la mezcla en el fundido en la misma extrusora, se moldearon por inyección probetas tipo halterio y películas por compresión para ensayos de hidrólisis. Estos resultados aún no han sido publicados.

#### **IV.1. Preparación de los Nanocompuestos de PLA y EVA**

##### **IV.1.1. Mezclado en fundido**

Se prepararon compuestos de poli (ácido láctico) (nombre comercial 2002D de Natureworks) cargados con nanoarcillas de sepiolita o montmorillonita (MMT) en mezclado en fundido, en una extrusora de doble husillo engranada corrotante marca BERSTORFF ECS-2E25 a 200 °C y 100 rpm. Adicionalmente, se prepararon los mismos compuestos añadiéndoles el copolímero de etileno y acetato de vinilo (polímero flexible, como fase dispersa) en diversas proporciones en las mismas condiciones de procesado (nombre comercial EVA ALCUDIA® PA-540 del fabricante Repsol YPF, 18 % de contenido de acetato de vinilo e índice de fluidez de 10). Las

---

concentraciones de la fase dispersa se fijaron en 20 y 40 partes por cien. La sepiolita fue de grado comercial Pangel HV CDT 71, suplida por TOLSA S:A., y se utilizó en una concentración nominal de 7 partes por cien con respecto al peso total de polímero. La montmorillonita usada tiene el nombre comercial de Cloisite 30B, suministrada por Southern Clay modificada orgánicamente con metil, bis-2 (hidroxietil, amonio cuaternario) y se utilizó en una concentración nominal de 6 partes por cien con respecto al peso total de polímero. Todos los componentes poliméricos fueron incorporados por el primer puerto y las arcillas por el segundo puerto de alimentación a la extrusora. El contenido efectivo de cada arcilla fue verificado en análisis termogravimétricos.

En los compuestos de PLA se utilizó un estabilizante térmico añadido en el primer puerto de alimentación de la extrusora, con la finalidad de disminuir la degradación que experimenta el polímero durante su procesado. Fue suministrado por Ciba y tiene el nombre comercial de Irganox® 1010. Es un antioxidante fenólico primario usado para garantizar la estabilidad del polímero cuando es sometido durante un largo período de tiempo a elevadas temperaturas. Este compuesto tiene buena compatibilidad con el PLA, alta resistencia térmica y baja volatilidad. Es inodoro e insípido. Por su parte, en las mezclas de PLA con EVA cargadas con nanoarcillas se utilizó como estabilizante de procesamiento Irganox® B215 del fabricante Ciba, cuya estructura se compone de 68% de Irgafos® 168, y 33% de Irganox® 1010. El primero es un organofosfito de baja volatilidad y particular resistencia a la hidrólisis. Se usa generalmente como estabilizante de procesamiento para polímeros orgánicos y sus mezclas susceptibles a la degradación [1]. En la Tabla IV.1 se muestra el contenido de cada una de las mezclas preparadas junto con la nomenclatura utilizada.

#### **IV.2. Preparación de Probetas por Moldeo por Compresión**

Después del mezclado, se prepararon películas y láminas por moldeo por compresión a una temperatura de 200 °C por 2,5 minutos para su evaluación desde el punto de vista de propiedades mecánicas y de su morfología. Todos los polímeros, compuestos y mezclas fueron secados en una estufa de vacío a 55 °C por 24 h antes de su preparación y ensayo. La sepiolita y la MMT también fueron secadas antes del mezclado, a 100 °C durante 4 h.

---

**Tabla IV.1.** Contenido de cada una de las mezclas preparadas y nomenclatura utilizada.

Muestra	Composición (ppc)	Contenido real de arcilla determinado por TGA (ppc)
M1 (PLAp)	100 PLA procesado	
M2	100 PLA + 0,3 Irganox® 1010	
M3	100 PLA + 7 Sepiolita	4,7
M4	100 PLA + 0,3 Irganox® 1010 + 7 Sepiolita	6,0
M5	100 PLA + 0,3 Irganox® 1010 + 6 MMT	
M6	100 PLA + 1 Irganox® B215	
M7	80 PLA + 20 EVA + 1 Irganox® B215	
M8	60 PLA + 40 EVA + 1 Irganox® B215	
M9	80 PLA + 20 EVA + 1 Irganox® B215 + 6 MMT	
M10	80 PLA + 20 EVA + 1 Irganox® B215 + 7 Sepiolita	
M11	60 PLA + 40 EVA + 1 Irganox® B215 + 7 Sepiolita	

### IV.3. Caracterización del Nanocompuesto de PLA y sus Mezclas con EVA Moldeadas por Compresión

#### - Viscosimetría en solución

Con el fin de determinar el peso molecular promedio viscosimétrico del PLA en cada compuesto y mezclas se realizaron estudios de viscosimetría en solución. Se utilizó como solvente triclorometano (cloroformo) para análisis.

Se prepararon cuatro soluciones a diferentes concentraciones (0,25; 0,50; 0,75 y 1,00 % peso/volumen). La técnica, consiste en medir el tiempo en segundos que tarda cada una de las cuatro soluciones en recorrer la distancia marcada en el viscosímetro de Ubbelohde marca Schott Gerate Typ 50101/0.

Se realizaron diez corridas para cada solución, comenzando por el solvente puro (cloroformo). Con los resultados obtenidos, se hallaron los valores de viscosidad intrínseca y viscosidad reducida, además del peso molecular promedio viscosimétrico del PLA en la mezcla. Es importante destacar que no se realizaron medidas de viscosidad intrínseca en solución del



PLA de los compuestos, por la imposibilidad de garantizar la ausencia de carga de tamaño nanométrico en la solución del polímero en cloroformo. La arcilla modificaría la viscosidad de la solución, lo cual arrojaría errores significativos en los cálculos del peso molecular viscosimétrico a partir de las ecuaciones de Mark-Houwink.

#### - Caracterización Morfológica

Para analizar la morfología de los compuestos, se observaron las muestras de nPLA y sus mezclas por Microscopía Electrónica de Transmisión, usando un equipo JEOL JEM 2000FX, a un voltaje de aceleración de 200 kV. Las muestras se prepararon con un ultramicrotomo. También se estudió, mediante Microscopía Electrónica de Barrido, la morfología de la superficie de muestras fracturadas criogénicamente, con un equipo JEOL 300 y un voltaje de aceleración de 25 kV, después de recubrirla con oro.

#### - Caracterización Mecánica

Las películas moldeadas por compresión se troquelaron en forma de probeta tipo halterio, que fueron sometidas a ensayos tensiles uniaxiales usando para ello una máquina de ensayos universales marca Lloyd, modelo EZ20, a una velocidad de desplazamiento de las mordazas de 5 mm/s. Se ensayaron doce probetas de cada material preparado.

#### - Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se utilizó un analizador térmico marca PERKIN ELMER modelo STA600 para registrar la pérdida en peso de cada material con la temperatura, a una tasa de calentamiento de 10 °C/min desde 25 hasta 700 °C bajo atmósfera de nitrógeno, con el fin de medir la estabilidad térmica de los materiales preparados. Se reportan la temperatura de inicio de descomposición (para un 5 % de pérdida de peso), la temperatura a un 50 % de pérdida de peso ( $T_{50\%}$ ) y el porcentaje de pérdida de peso a 350 °C.

## **IV.4. Resultados**

### IV.4.1. Viscosimetría en Solución

Con la finalidad de evaluar la variación en el peso molecular del PLA como consecuencia del procesamiento a altas temperaturas, se realizó el estudio de viscosimetría en solución en cloroformo, a una temperatura de ensayo de 25 °C. El peso molecular viscosimétrico promedio  $M_v$  se determinó usando la ecuación de Mark-Houwink [2-6] (ecuación IV.1) a partir de la viscosidad intrínseca  $\eta$ :

---

$$[\eta] = k M_v^a \quad \text{Ec. IV.1}$$

donde k y a son constantes que varían en función del par polímero-solvente.

En la tabla IV.2 se reportan los valores de viscosidad intrínseca de cada una de las mezclas realizadas con PLA, en las cuales se varió el tipo de procesamiento y la presencia o no de estabilizante.

**Tabla IV.2.** Viscosidad intrínseca y peso molecular viscosimétrico promedio.

Muestra	Viscosidad intrínseca (g/ml)	Peso molecular viscosimétrico $10^{-4}$ (g/mol) <sup>a</sup>	Peso molecular viscosimétrico $10^{-4}$ (g/mol) <sup>b</sup>	Peso molecular viscosimétrico $10^{-4}$ (g/mol) <sup>c</sup>
PLA virgen	97	142,6	12,5	9,5
PLA (moldeado)	46	55,5	4,7	3,6
M1	52	65,3	5,5	4,3
M1 (moldeado)	29	30,1	2,5	2,0
M2	54	68,5	3,2	2,5
M6	40	46,6	3,9	3,1
M6 (moldeado)	24	24,0	1,9	1,6

(a)  $k = 1,33 \times 10^{-3}$  ml/g y  $a = 0,790$  [2], (b)  $k = 1,31 \times 10^{-2}$  ml/g y  $a = 0,759$  [7]  
(c)  $k = 1,31 \times 10^{-2}$  ml/g y  $a = 0,777$  [2].

En la Tabla IV.2 se reportan tres valores distintos de peso molecular para cada muestra. La razón de ello se debe a los diferentes valores de los coeficientes k y a encontrados de las constantes de Mark – Houwink [7]. Desafortunadamente, la literatura reporta valores fuertemente discrepantes para el par PLA-cloroformo. Las razones de las incongruencias para muchos parámetros relevantes de este material están dadas por: a) diferentes métodos de cálculo para la obtención del peso molecular y b) variaciones de peso molecular durante el desarrollo experimental producidas por la inestabilidad del PLA [7].

En la Tabla IV.2 se observa que el valor del peso molecular del PLA puro sin procesar reportado en la columna (b), es algo inferior al peso molecular promedio en peso (Mw) de 220.000 g/mol, pero superior al valor del peso molecular promedio en número (Mn) de 120.000 g/mol reportados en la

literatura [8]. Se sabe que el peso molecular viscosimétrico debería estar entre esos dos valores, por lo cual se consideran los valores de las constantes  $k$  y  $a$  de la columna (b) como los más adecuados. Otros investigadores coinciden con este criterio [7].

Es común que algunos polímeros sufran degradación durante su procesamiento en estado fundido, como consecuencia de una serie de acciones combinadas que incluyen variables tales como el tiempo de residencia en la extrusora, cantidad de humedad presente en el material y/o absorbida en la tolva de alimentación del equipo, temperaturas empleadas en el procesamiento y la acción de corte en el material fundido. Estos factores se vuelven particularmente importantes cuando se trata del PLA.

El procesamiento por extrusión es no-isotérmico y existe un aumento de la temperatura del material en las diferentes zonas del tornillo debido al transporte y la plastificación, hasta alcanzar la temperatura en la boquilla de la extrusora (200°C para el PLA extruido). De acuerdo a los resultados reportados en la Tabla IV.2, el procesar al PLA por extrusión genera una reducción de su viscosidad intrínseca de aproximadamente 46 % y del peso molecular viscosimétrico de 56 %, como consecuencia de la degradación del material.

Esta degradación es de tipo hidrolítica, y depende como ya se mencionó, de la temperatura y del tiempo de residencia del material dentro de la extrusora, lo que a su vez es función del caudal de alimentación del material y de la frecuencia de rotación del tornillo, que se mantuvo constante a 100 rpm. El mecanismo de degradación progresa a partir de la escisión al azar de las cadenas de poliéster a consecuencia de las altas temperaturas, lo que se traduce en la disminución del peso molecular. Sin embargo, el decrecimiento en los valores de peso molecular pareciera ser mayor en el PLA puro moldeado por compresión (sin pasar por la extrusora) a pesar de que el tiempo de residencia del material dentro de la prensa hidráulica es de 2,5 minutos, mientras que el de la extrusora es de aproximadamente 20 minutos (la temperatura para ambos procesos es la misma, 200 °C). Es posible que el PLA puro sometido a compresión no estuviese bien seco y ello acelerara más el proceso de degradación, mientras que el material, una vez extruido, fue almacenado para su posterior análisis, donde se controló estrictamente la humedad y la hermeticidad de las bolsas que lo contenían.

Cada vez que un material polimérico se somete a un ciclo de procesamiento térmico, se está induciendo en él una degradación adicional, que queda registrada en su historia térmica como una disminución del peso

---

molecular. El PLA es un polímero térmicamente inestable, que muestra pérdidas significativas en su peso molecular cada vez que es sometido a un tratamiento térmico [9, 10]. Los enlaces ésteres del PLA tienden a degradarse durante el procesamiento a partir del mecanismo de hidrólisis. Como ya se mencionó, se ha reportado que la degradación térmica ocurre principalmente por escisiones de cadena al azar [10]. Reacciones como la hidrólisis, depolimerización, degradación oxidativa, reacciones de transesterificación intramoleculares de monómeros y oligómeros forman parte del mecanismo de este proceso. Todas las muestras reportadas en la Tabla IV.2, excepto el PLA virgen, fueron sometidas al menos a un tratamiento térmico, mientras que en el caso de las muestras moldeadas, experimentaron un doble tratamiento térmico que corresponde a la extrusión y posterior moldeo por compresión. Por ello, en estas últimas se aprecia un gran decrecimiento del peso molecular, de aproximadamente 50% con relación a las primeras.

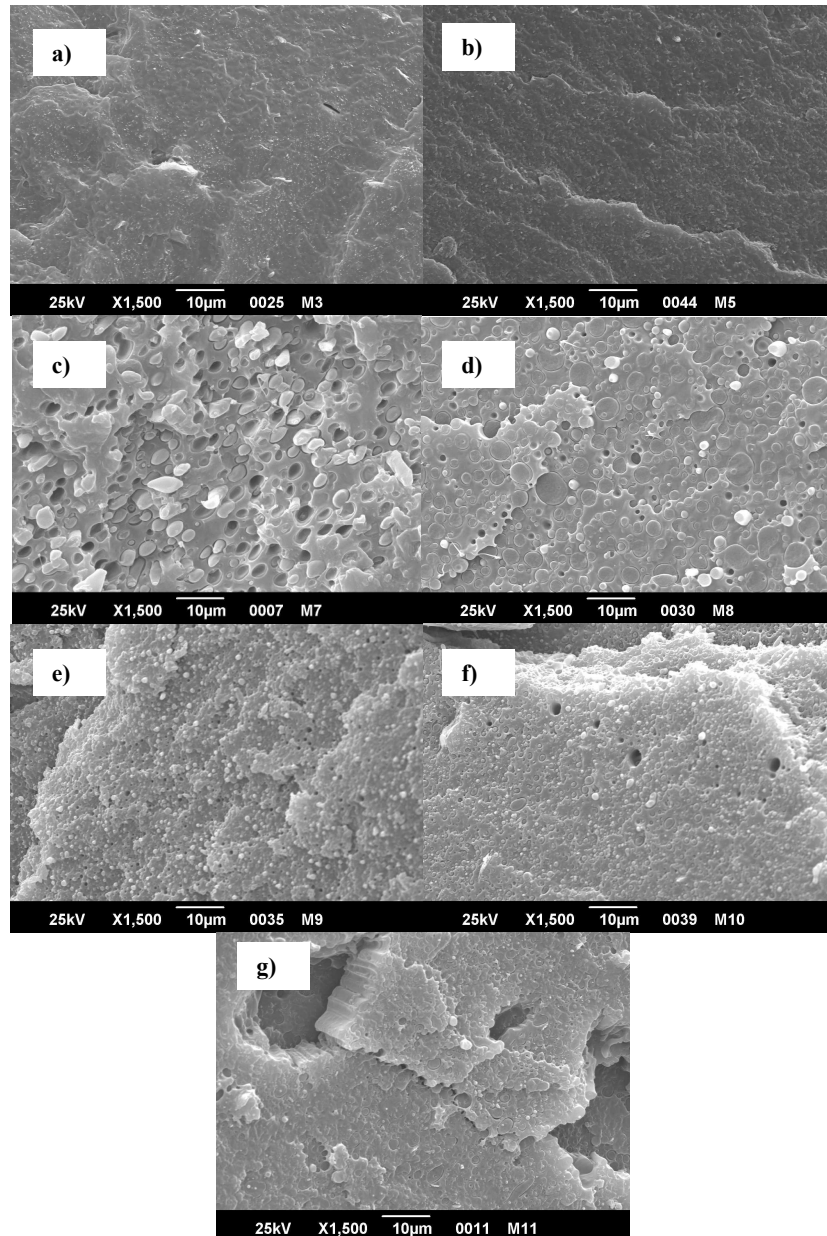
La presencia de estabilizante en la muestra M2 (0,3 ppc de Irganox® 1010) produce un ligero aumento en los valores de viscosidad intrínseca y por ende de peso molecular con respecto al arrojado por M1, muestra que carece de estabilizante, lo cual permite establecer que la presencia de este compuesto parece disminuir, aunque en poca medida, el fenómeno de degradación del material. No obstante, se observa que en la muestra M6 (PLA con 1 ppc de Irganox® B215), sin moldear por compresión, los valores tanto de viscosidad como de peso molecular son menores que los de M1, lo que indica que la presencia de Irganox® B215 pudiera estar promoviendo la degradación del polímero, o en todo caso, no lo está protegiendo.

Mientras más bajo es el peso molecular del PLA, mayor es la concentración de los grupos terminales hidroxilos de éste, los cuales son los responsables de acelerar la depolimerización y las reacciones intermoleculares de los grupos ésteres. Cuando el peso molecular es mayor a 140.000 g/mol, la concentración de grupos terminales hidroxilos se vuelve despreciable con respecto a las unidades repetitivas de grupos ésteres dentro de la cadena polimérica [11]. Pillin y colaboradores [9] reportaron también una sensibilidad muy alta del PLA a la degradación durante su procesado en el fundido, y adicionalmente, que su estabilidad térmica depende en gran medida de las trazas de monómero residual, agua, oligómeros y compuestos organometálicos usados en las reacciones de polimerización, siendo todos los anteriores responsables de la reducción de la longitud de las cadenas poliméricas, bajo reacciones de hidrólisis o alcoholólisis. Resultados similares han sido encontrados en otras investigaciones [8, 12-14].

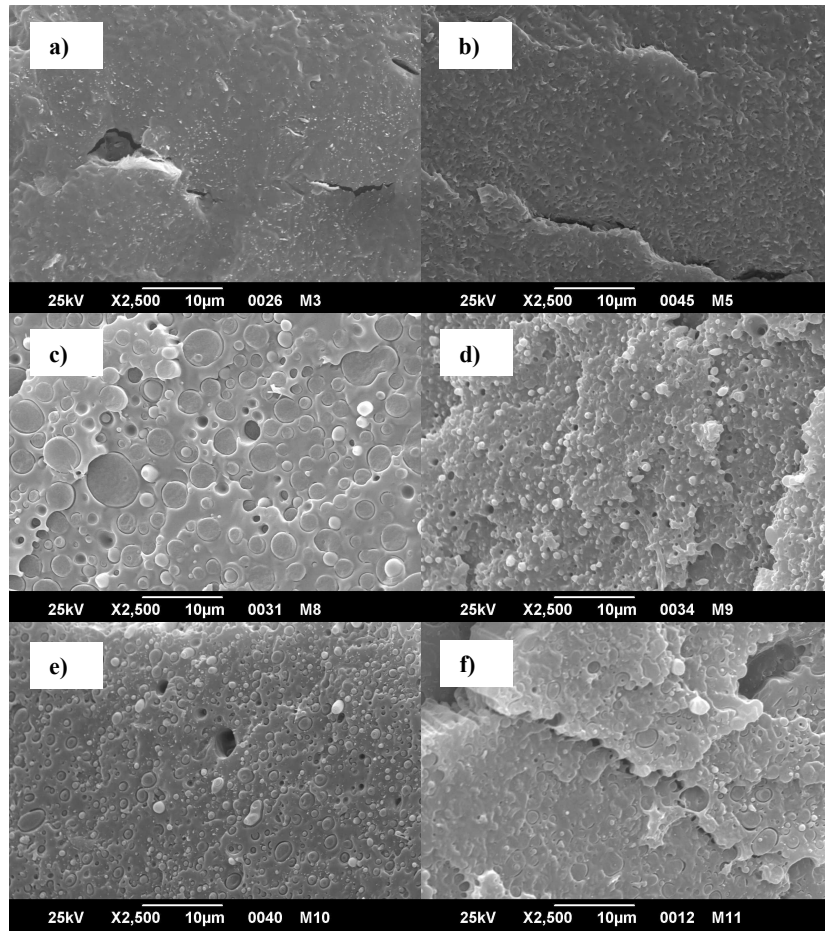
---

#### IV.4.2. Análisis de la Morfología por Microscopía Electrónica de Barrido

Con el objeto de estudiar la estructura morfológica de las mezclas realizadas con PLA, nanoarcilla y EVA, se realizaron ensayos de microscopía electrónica de barrido de muestras fracturadas criogénicamente. Utilizando aumentos de 1500X y 2500X se tomaron las fotomicrografías que se muestran a continuación, en las figuras IV.1 y IV.2, respectivamente.



**Figura IV.1.** Fotomicrografías de SEM de las diferentes mezclas (1500X): a) M3, b) M5, c) M7, d) M8, e) M9, f) M10, g) M11.



**Figura IV.2.** Fotomicrografías de SEM de las diferentes mezclas (2500X):  
a) M3, b) M5, c) M8, d) M9, e) M10, f) M11

Las muestras M3 y M5 no contienen EVA. Éstas presentan una morfología continua y uniforme del PLA puro [15]. Cuando el PLA es mezclado con un 20% de EVA (M7, M9 y M10) se observa cómo la morfología cambia drásticamente. La matriz está intercalada ahora con una fase dispersa de forma elíptica-esférica fácilmente distinguible, lo que corrobora la inmiscibilidad que existe entre ambos polímeros [61], y que ayudará a explicar los comportamientos de las propiedades mecánicas. Así mismo, pueden verse también partículas de la fase dispersa que se han despegado de la matriz, dejando espacios vacíos lo cual es signo de baja adhesión interfacial [15]. Cuando el PLA es mezclado con un 40% de EVA en presencia de nanocarga y se comparan las imágenes de M10 y M11, se observa cómo las

---



partículas de EVA se encuentran más cercanas unas de las otras, aglomerándose en muchos casos e incrementando significativamente el tamaño promedio de partícula.

En las imágenes de la figura IV.2 (c), (d), (e) y (f) se aprecia de nuevo el estado inmiscible de las mezclas. En estos sistemas es bien sabido que la interacción entre los dos polímeros o las diferencias de entalpía entre ellos pueden determinar su miscibilidad, mientras que la temperatura, las viscosidades, la presión y otros factores como el uso de agentes compatibilizantes afectan los tamaños promedio de las partículas [16]. La figura IV.2 muestra claramente el tamaño de la fase dispersa y la separación de fases que presentan el PLA y el EVA, los cuales aumentan con el contenido de la fase dispersa.

En las fotomicrografías mostradas se midió el tamaño de partículas promedio de la fase dispersa de EVA. En función de su forma elíptica, se utilizó la ecuación del área superficial de esta figura para calcular los valores que se muestran en la Tabla IV.3. Se utilizaron cinco fotos para cada muestra y de cada foto se calculó el tamaño de al menos 10 partículas.

**Tabla IV.3.** Valores de áreas transversales promedio de partículas de la fase dispersa.

<b>Muestra</b>	<b>Área superficial promedio de las partículas de EVA (<math>\mu\text{m}^2</math>)</b>
<b>M7</b>	9,21 $\pm$ 0,52
<b>M8</b>	11,16 $\pm$ 4,63
<b>M9</b>	0,81 $\pm$ 0,20
<b>M10</b>	3,29 $\pm$ 0,27
<b>M11</b>	10,63 $\pm$ 3,93

En la tabla IV.3 se nota que la presencia de nanocargas en la mezcla 80/20 produce una disminución marcada en los tamaños de partículas; es por ello que la muestra M7 que no contiene carga, reporta mayores valores que M9 y M10. Esto se debe a que tanto la sepiolita como la montmorillonita se caracterizan por tener una gran área superficial y pudieran localizarse selectivamente en la interfase inmiscible entre el PLA y el EVA [16] o su presencia pudiera modificar la relación de viscosidades entre la fase dispersa y la matriz o la elasticidad del fundido, bien sea por un aumento de la viscosidad y  $G'$  de la fase donde preferencialmente se distribuyan o porque modifiquen la degradabilidad del PLA, como fue discutido en capítulos anteriores.

#### IV.4.3. Análisis de la Morfología por Microscopía Electrónica de Transmisión

En la figura IV.3 se muestran las fotomicrografías de TEM del compuesto de PLA con sepiolita (M4). Allí puede notarse que en general se tiene una buena dispersión de las fibrillas de la sepiolita en la matriz del polímero con presencia de pocos agregados. Por su parte, en la figura IV.4 se presentan las fotomicrografías de TEM del compuesto de PLA con montmorillonita (M5). En esa figura puede apreciarse la presencia de algunas estructuras tactoides, otras intercaladas y también laminillas exfoliadas de la arcilla dentro de la matriz de PLA.

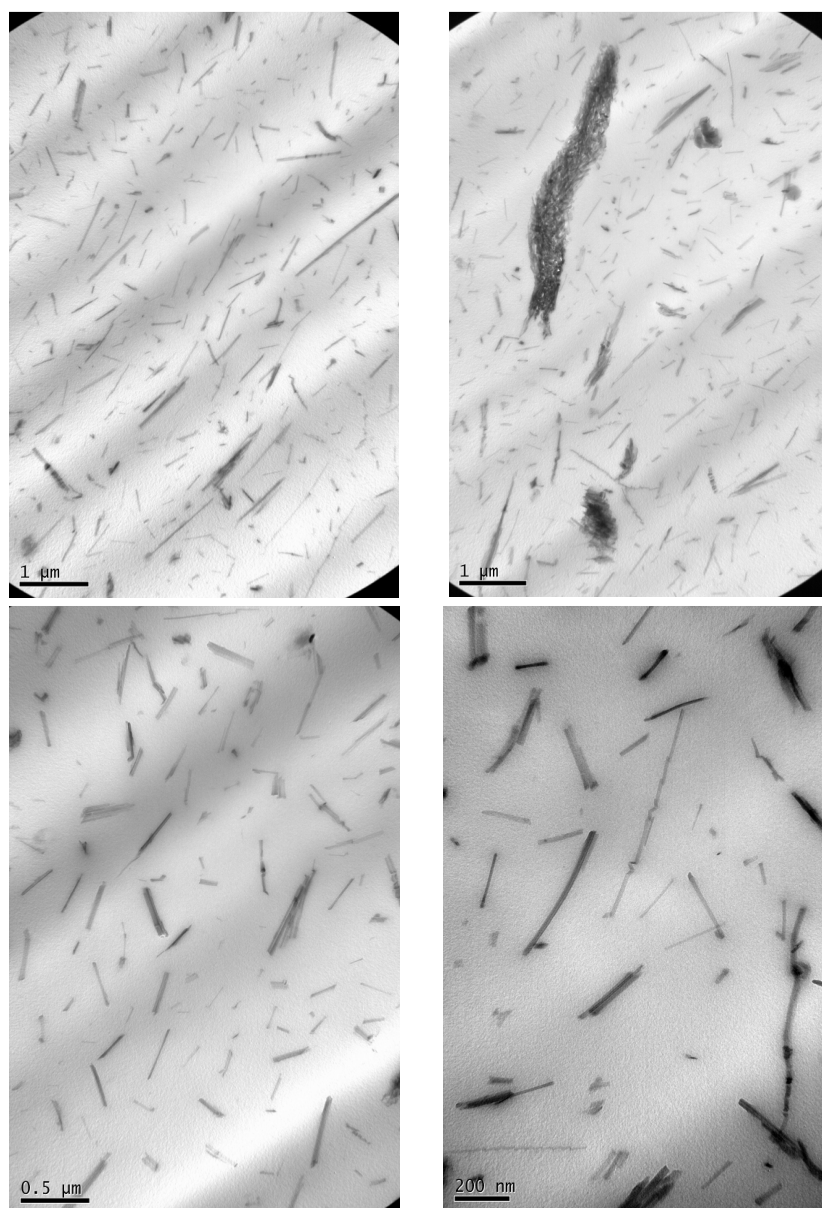
La morfología de los compuestos de PLA/EVA con sepiolita y montmorillonita se muestra en la Figura IV.5. En las imágenes de la figura IV.5 (a) y (c) puede verse la presencia de una segunda fase polimérica en forma de gotas elipsoidales, y de la sepiolita, ubicada preferencialmente dentro de la matriz de PLA y no en las gotas del copolímero EVA, ni tampoco en la interfase. Por el contrario, en la imagen de la figura IV.5 (b), correspondiente al compuesto de PLA/EVA 80/20 con montmorillonita, puede apreciarse que las laminillas de la arcilla tienden a estar localizadas en la matriz de PLA pero también en la interfase alrededor de las gotas del copolímero, lo que podría explicar el menor tamaño de la fase dispersa y que se incrementase la resistencia a la tracción. La presencia de la MMT en la interfase reduce la posibilidad de cavitación de las partículas elastoméricas, lo cual resultaría en una menor elongación a la ruptura promedio que su mezcla análoga sin carga [17].

Hay distintas variables involucradas en la reducción del tamaño de partículas de las arcillas durante el procesado de compuestos de PLA: altos esfuerzos de corte (proporcionales a la viscosidad), tamaño inicial de las partículas y accesibilidad de los grupos hidroxilos (para la interacción con los grupos éster del PLA). La degradación del PLA durante la preparación de los compuestos disminuye su viscosidad y por tanto los esfuerzos de corte en el proceso de extrusión, lo que afecta negativamente la dispersión de las arcillas [5, 18-25]. La existencia de interacciones, bien sea entre los grupos dioles presentes en el agente modificador de la Cloisite 30B o los hidroxilos en la superficie de la sepiolita, y los grupos éster en la matriz de PLA permite la separación entre laminillas de la montmorillonita y la destrucción de aglomerados y formación de fibrillas en los compuestos con sepiolita. En otros estudios se han encontrado mejores dispersiones de la sepiolita y la Cloisite

---

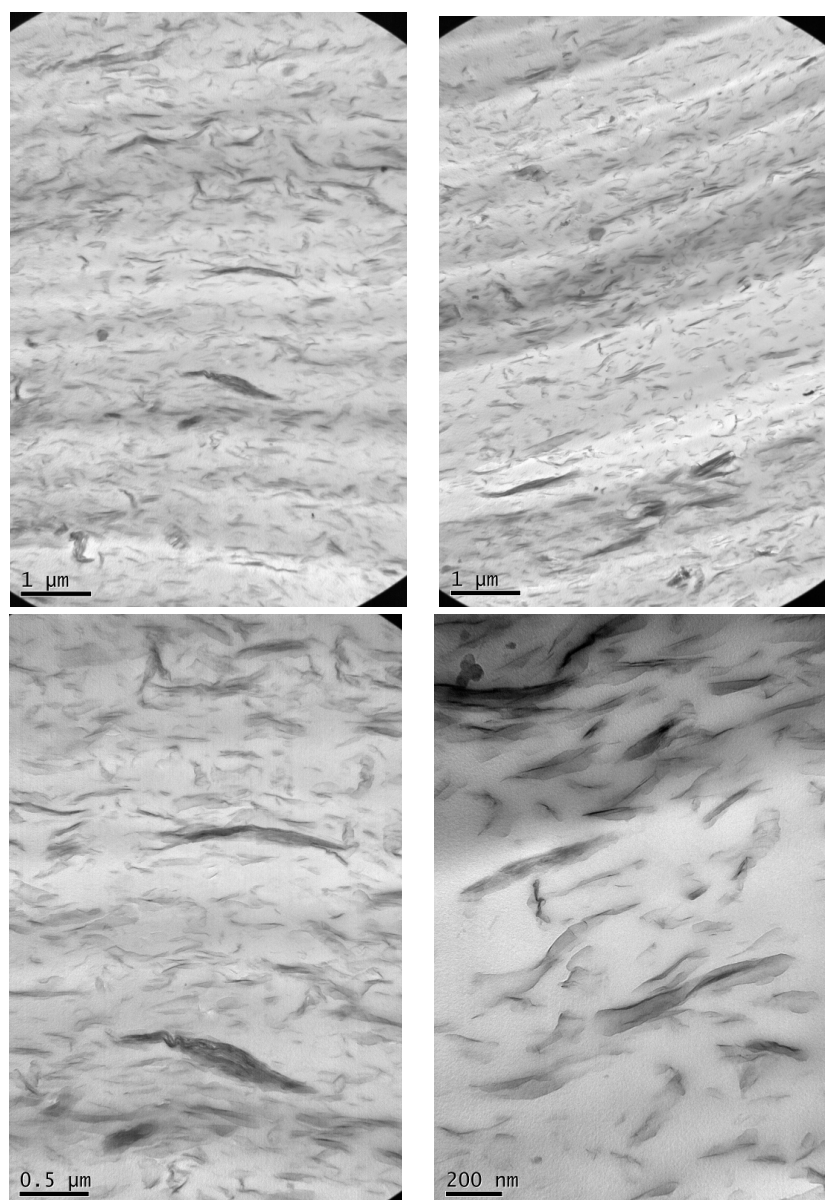


30B cuando se usan menores temperaturas durante el procesado o cuando los compuestos se prepararon en fase solvente [21, 23-26].

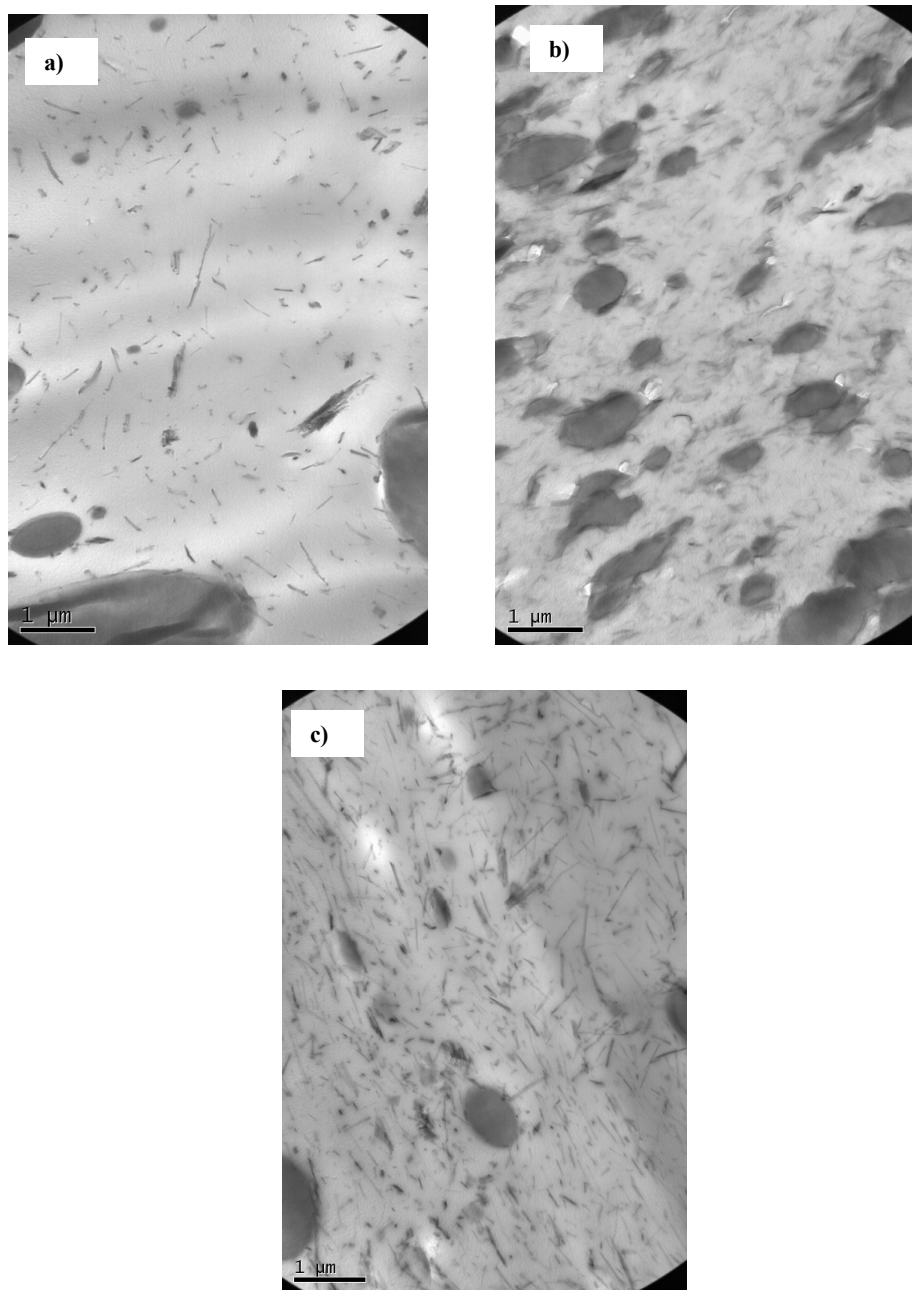


**Figura IV.3.** Fotomicrografías de TEM del compuesto PLA/sepiolita a diferentes magnificaciones.

---



**Figura IV.4.** Fotomicrografías de TEM del compuesto PLA/montmorillonita a diferentes magnificaciones.



**Figura IV.5.** Fotomicrografías de TEM de PLA/EVA 80/20 (a) con sepiolita; (b) con montmorillonita; (c) PLA/EVA 60/40 con sepiolita

IV.4.4. Propiedades Mecánicas

Con el objeto de investigar la influencia de la presencia de nanoarcillas y EVA en las propiedades mecánicas del PLA, se ensayaron a tracción películas de material previamente moldeado por compresión. Realizar este ensayo a películas en lugar de a placas, como generalmente se acostumbra, garantiza determinar el comportamiento mecánico del nuevo material elaborado directamente en el uso final para el cual ha sido diseñado: empaques. La Tabla IV.4 muestra los resultados obtenidos en tracción uniaxial tanto de los materiales puros como de las mezclas realizadas.

**Tabla IV.4.** Valores de módulo de Young ( $E$ ), esfuerzo a la fluencia ( $\sigma_y$ ), deformación a la fluencia ( $\epsilon_y$ ), esfuerzo a la ruptura ( $\sigma_b$ ) y deformación a la ruptura ( $\epsilon_b$ ) obtenidos de ensayos tensiles de cada una de las muestras.

Muestra	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_y$ (%)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)
<b>PLA</b>	2294 ± 141	48 ± 3	3,7 ± 0,3	43 ± 2	7,3 ± 1,5
<b>EVA</b>	15 ± 3	4 ± 1	90 ± 3	12 ± 3	830 ± 10
<b>M1</b>	2509 ± 145	50 ± 6	4,2 ± 1,3	46 ± 5	6,5 ± 2,0
<b>M2</b>	2654 ± 233	52 ± 3	3,9 ± 0,4	48 ± 3	8,8 ± 3,0
<b>M3</b>	2877 ± 165	48 ± 8	2,8 ± 1,4	47 ± 6	4,5 ± 2,4
<b>M4</b>	2625 ± 129	57 ± 1	3,6 ± 0,4	52 ± 1	5,1 ± 0,9
<b>M5</b>	2663 ± 57	57 ± 2	3,5 ± 0,4	53 ± 1	4,8 ± 0,5
<b>M6</b>	2427 ± 171	55 ± 3	3,5 ± 0,2	48 ± 3	7,4 ± 2,8
<b>M7</b>	1771 ± 46	31 ± 1	3,1 ± 0,3	28 ± 1	17 ± 5
<b>M9</b>	1921 ± 30	32 ± 7	2,6 ± 1,1	34 ± 7	3,3 ± 1,4
<b>M10</b>	1890 ± 90	26 ± 2	3,1 ± 0,2	22 ± 2	12 ± 5

El poli (ácido láctico) es un polímero rígido que puede ser semicristalino o amorfo en función de la cantidad de monómeros L-lactida o D-lactida que posea. En general, tiene buenas propiedades mecánicas como alto módulo de Young y resistencia a la tracción. Sin embargo, muestra muy bajos porcentajes de elongación a la ruptura, lo que lo hace poco atractivo para

algunas aplicaciones [27]. Por su parte, el EVA es un copolímero cuya estructura está conformada por un bloque semicristalino de polietileno, y otro flexible y amorfo de acetato de vinilo [28]. Posee un bajo módulo de Young, pero muy altos porcentajes de elongación a la ruptura. Es decir, que las propiedades mecánicas de estos dos constituyentes de las mezclas son completamente antagónicas: el PLA se comporta como un polímero rígido y frágil, mientras que el EVA como un elastómero.

A pesar de la rigidez y fragilidad del poli (ácido láctico), se observó que todas las muestras ensayadas experimentaban una leve fluencia sin una aparente formación de cuello. Influye en este comportamiento la baja velocidad a la que fueron ensayadas las probetas (5 mm/min). En este rango, las moléculas pueden sufrir cambios de conformación y orientarse en la dirección del esfuerzo aplicado, arrojando mayores valores de tenacidad y elongación a la ruptura.

Tanto el PLA como M1 tienen similares valores de esfuerzo a la ruptura, elongación a la ruptura y módulo elástico, a pesar de que el peso molecular del PLA es mayor que el de M1, según se reportó en el apartado de viscosimetría en solución (Tabla IV.2). Taubner y colaboradores [12] encontraron también disminuciones de los valores de esfuerzo a la ruptura y elongación a la ruptura con el decrecimiento del peso molecular. Por otra parte, ha sido reportado que la disminución en el peso molecular del PLA en estado amorfo induce la cristalización del material producto del aumento en la movilidad molecular, lo que traería como consecuencia un aumento en el módulo de elasticidad y en el esfuerzo a la ruptura cuando se trata del material procesado [55]. Los efectos explicados antes podrían contribuir a la poca variación obtenida entre los parámetros mecánicos del PLA y M1. Cuando se evalúa el efecto de la adición de un estabilizante a través de la variación en las propiedades tensiles (muestras M1, M2 y M6) pareciera que el aditivo no contribuye a la estabilidad del PLA. Durante las pruebas mecánicas, al no estarse promoviendo la degradación térmica, solamente se evalúan los efectos que pudo haber sufrido el material en los procesamientos previos de extrusión y moldeo por compresión, los cuales no parecen ser importantes en su desempeño mecánico.

Las nanocargas dentro de la matriz de PLA se añaden, entre otras razones, para aumentar las propiedades mecánicas. Cuando no existen interacciones entre la carga y el polímero se obtiene una reducción del esfuerzo a la ruptura y de la elongación a la ruptura a medida que aumenta el contenido de carga. Como era de esperarse, la muestra M2 (PLA sin arcilla)

---



es la que reporta mayor porcentaje promedio de elongación a la ruptura, si no se toman en consideración las mezclas con EVA. Esto se debe a que la nanoarcilla, si bien le da mayor resistencia al polímero, también lo fragiliza. Esta podría ser la razón por la cual las muestras con carga no formaron cuello, a pesar de mostrar fluencia. En esta investigación no se observa mejoramiento de los parámetros tensiles cuando se agregan las arcillas al PLA. Albano y colaboradores [29] no encontraron aumentos apreciables en el módulo elástico ni en el esfuerzo a la ruptura en sus nanocompuestos de PLA con la arcilla Cloisite 30 con estructuras exfoliadas. Xanthos [30] tampoco encontraron aumentos en el esfuerzo a la ruptura en sus nanocompuestos de PLA, atribuidos a su tipo de preparación.

La Tabla IV.3 también muestra los efectos que trae consigo la adición de una fase dispersa elastomérica dentro de una matriz rígida del PLA en cuanto a propiedades mecánicas (M6 y M4 vs. M7). Se observa claramente un gran aumento en el porcentaje de elongación a la rotura a expensas de la disminución del módulo, resistencia a la tracción y el esfuerzo de fluencia cuando se agrega EVA al PLA, comparados con los valores reportados tanto para el PLA puro como para el PLA cargado con sepiolita. Este nuevo material está conformando por la matriz rígida, resistente y biodegradable de poliéster y una fase dispersa y flexible de etileno-acetato de vinilo que aporta flexibilidad y extensibilidad a la mezcla [15, 31].

Con la adición de montmorillonita a la mezclas de PLA con EVA también se consigue una disminución del porcentaje de elongación y un ligero aumento en el esfuerzo promedio a la ruptura. El compuesto que contiene MMT (M9) reporta mayores valores de esfuerzo  $\sigma_b$  y  $\sigma_y$  que el que contiene sepiolita (M10), mientras que para la deformación a la fluencia y a la ruptura esta tendencia se invierte. Debido a que ambas arcillas se encuentran en la misma proporción dentro de la mezcla (Tabla IV.1), se puede decir que la MMT fragiliza más que la sepiolita. Este resultado puede atribuirse a la localización de la montmorillonita en la interfase, rodeando a las partículas de EVA, que impide su cavitación, como fue mencionado anteriormente y a que esta arcilla podría producir mayor degradación en el PLA.

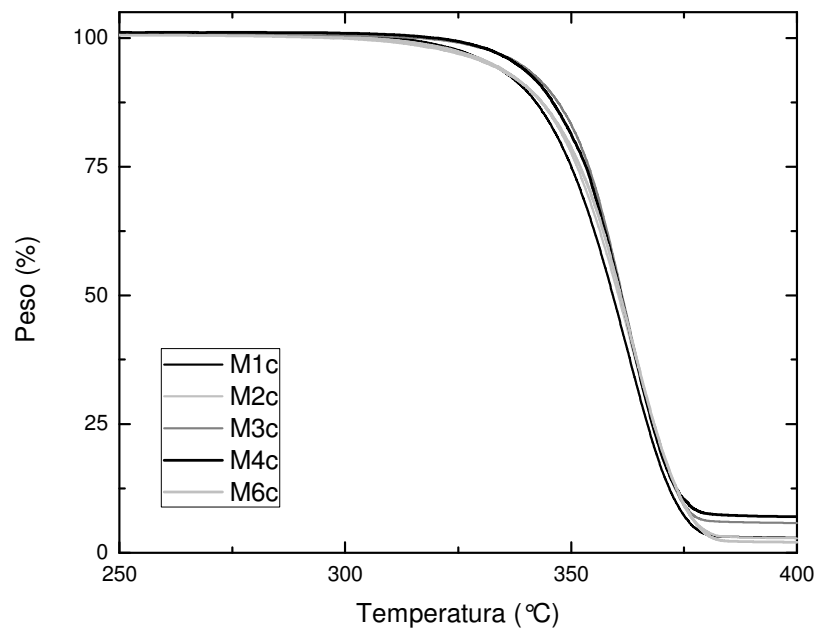
Las mezclas y compuestos M8 (60 PLA, 40 EVA) y M11 (60 PLA, 40 EVA y 7 ppc sepiolita) no pudieron ser moldeados por compresión a los espesores requeridos de películas, por lo que no se reportan resultados mecánicos. Esto se debe a la inmiscibilidad entre los polímeros, lo que trajo como consecuencia una clara separación de fases que impidió la fabricación de probetas.

---

Para culminar, puede decirse que el efecto que produce añadir EVA sobre el módulo  $E$ ,  $\sigma_b$  y  $\sigma_y$  predomina sobre el efecto de rigidización y refuerzo de la carga. Además, es indiscutible que las mezclas que contienen EVA y los compuestos de PLA con EVA 80/20 y sepiolita muestran los mayores valores de elongación a la ruptura.

#### IV.4.5. Parámetros Termogravimétricos

En la figura IV.6 se muestran las curvas de TGA del PLA y sus compuestos sin copolímero moldeados por compresión (en las figuras con el subíndice c añadido). Allí es posible apreciar que la degradación del PLA ocurre en una sola etapa y que no hay diferencias significativas entre las curvas. En la Tabla IV.5 se muestran algunos parámetros característicos del proceso de degradación, como la temperatura de inicio de descomposición (para un 5 % de pérdida de peso), la temperatura a un 50 % de pérdida de peso y el porcentaje de pérdida de peso a 350 °C.



**Figura IV.6.** Curvas de TGA del PLA y sus compuestos moldeados por compresión.

**Tabla IV.5.** Temperaturas de inicio de descomposición ( $T_i$ ) y de 50 % de pérdida de peso ( $T_{50\%}$ ), y porcentaje de retención de peso a 350 °C de muestras moldeadas por compresión.

Muestra	$T_i$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	% retención de peso a 350 °C
M1	332	359	25
M2	332	360	22
M3	338	361	17
M4	338	361	19
M6	332	361	21

Los resultados muestran que la sepiolita retrasa muy ligeramente el inicio de la descomposición del PLA (M1 vs. M3), mientras que el estabilizante no ejerce ningún efecto protector (M1 vs. M2; M3 vs. M4). Liu y colaboradores [26] reportaron que la sepiolita mejoraba la estabilidad térmica del PLA y lo atribuyeron a que probablemente la arcilla actúa como un agente de entrecruzamiento, que retarda el movimiento de las cadenas, a través de la interacción de los grupos silanoles y los grupos éster. Por ello, la buena compatibilidad entre el PLA y la sepiolita juega un papel importante en la mejora, y proponen que mientras mayores sean las interacciones entre arcilla y polímero, mayor será la estabilidad térmica del compuesto. Otros autores encontraron que la accesibilidad de los grupos hidroxilos en la superficie de la arcilla y la dispersión de sus partículas mejoran la estabilidad térmica de los compuestos [18]. Por su parte, Tartaglione y colaboradores [32] consiguieron un efecto antagónico de arcillas laminares en la estabilidad térmica de poliésteres: la arcilla puede aumentar la estabilidad térmica al actuar como capa aislante y como barrera al transporte de productos volátiles generados durante la descomposición del polímero, o acelerar su degradación a través de los sitios catalíticos activos tales como agua absorbida y grupos hidroxilos.

#### IV.5. Preparación de Probetas por Moldeo por Inyección

La composición de las muestras que fueron preparadas por mezclado en fundido y luego inyectadas fue ligeramente diferente a las reportadas en los apartados anteriores, aún cuando el procedimiento de mezclado en la extrusora no cambió. Todas estuvieron basadas en el PLA y el EVA descritos anteriormente, y se usaron los mismos estabilizantes de proceso. En la Tabla IV.6 se muestra el contenido de cada una de las mezclas y compuestos preparados junto con la nomenclatura utilizada para nombrarlos. Se utilizaron dos tipos de sepiolita: Pangel 110 y CDT 071. La primera es una arcilla sin modificar, mientras que la segunda se encuentra modificada con un agente de



acoplamiento del tipo vinil trimetoxi silano al 2%. Ambas fueron suministradas por TOLSA S.A. Después del mezclado se inyectaron probetas halterio tipo I (especificaciones en la norma ASTM D638) de cada una de las muestras a una temperatura de 210 °C y un tiempo de ciclo de 32 segundos. Para esto se agregaron alrededor de 250g de material previamente secado por 24h a 54°C en una estufa de vacío, en la tolva de alimentación de una inyectora marca Haxiong Machinery modelo HXL 65-W5. Las condiciones de inyección se mantuvieron siempre constantes. Adicionalmente, con un poco de las muestras salidas de la extrusora se prepararon películas por moldeo por compresión a una temperatura de 200 °C y un tiempo de 2 minutos, para obtener probetas para pruebas de degradación por hidrólisis. Todos los polímeros, compuestos y mezclas fueron secados en una estufa de vacío a 55 °C por 24 h antes de su preparación y ensayo. Las arcillas fueron secadas antes del mezclado a 100 °C por 4 h.

**Tabla IV.6.** Contenido de cada una de las mezclas preparadas por inyección y nomenclatura utilizada.

<b>Muestra</b>	<b>Composición (ppc)</b>	<b>Contenido real de arcilla determinado por TGA (ppc)</b>
M1	100 PLA procesado	
M2	100 PLA + 7 Sepiolita 110	6,6
M3	100 PLA + 7 Sepiolita CDT 071	7,5
M4	100 PLA + 1 Irganox® B215	
M5	100 PLA + 0,5 Irganox® B215	
M6	100 PLA + 0,3 Irganox® B215	
M7	80 PLA + 20 EVA	
M8	80 PLA + 20 EVA + 0,5 Irganox® B215	
M9	80 PLA + 20 EVA + 7 Sepiolita CDT 071	
M10	80 PLA + 20 EVA + 7 Sepiolita CDT 071 + 0,5 Irganox® B215	

#### **IV.6. Caracterización del Nanocompuesto de PLA y sus Mezclas con EVA Moldeados por Inyección o Compresión**

##### *- Caracterización Morfológica*

Para analizar la morfología de los compuestos, se observó la superficie de muestras fracturadas criogénicamente, con un equipo JEOL 300 y un voltaje de aceleración de 25 kV, después de recubrirla con oro.

#### - Caracterización Mecánica

Las probetas tipo halterio moldeadas por inyección fueron sometidas a ensayos tensiles uniaxiales usando para ello una máquina de ensayos universales marca Lloyd, modelo EZ20, a una velocidad de desplazamiento de las mordazas de 5 mm/s. Se ensayaron cinco probetas de cada material preparado.

#### - Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se utilizó un analizador térmico marca PERKIN ELMER modelo STA600 para registrar la pérdida en peso de cada material con la temperatura, a una tasa de calentamiento de 10 °C/min desde 25 hasta 700 °C bajo atmósfera de nitrógeno, con el fin de medir la estabilidad térmica de los materiales preparados. Se reportan la temperatura de inicio de descomposición (para un 5 % de pérdida de peso), la temperatura a un 50 % de pérdida de peso ( $T_{50\%}$ ) y el porcentaje de pérdida de peso a 350 °C.

#### - Estudios de Degradación por Hidrólisis.

Se cortaron muestras de 3x3 cm<sup>2</sup> y de 1x3 cm<sup>2</sup> (estas últimas como muestras testigo) a partir de las películas elaboradas mediante moldeo por compresión. Las mismas fueron pesadas en una balanza analítica y colocadas en recipientes de vidrio, cuidando que no existiera contacto con las paredes del recipiente ni entre las películas. Los recipientes fueron llenados con tres soluciones distintas: ácido acético, agua destilada y carbonato de calcio de pH 4,6; 5,8 y 10,2, respectivamente. Posteriormente fueron cerrados, e introducidos en una estufa marca Carbolite a una temperatura de 58°C. Las películas fueron retiradas progresivamente del horno luego de tres periodos de inmersión previamente establecidos (7, 14 y 21 días) y nuevamente pesadas, después de lavadas y secadas. Por su parte, las muestras testigo de 1x3 cm<sup>2</sup> fueron secadas por 24 horas en un horno de vacío a temperatura ambiente (después de su inmersión en agua por los mismos periodos de tiempo), para nuevamente pesarlas y emplearlas en la determinación de la absorción de agua por parte del PLA y poder corregir las medidas de pérdida de peso. Después de retiradas las muestras, se midió el pH de las soluciones a temperatura ambiente, con ayuda de un pH-metro marca Corning modelo 10.

## IV.7. Resultados

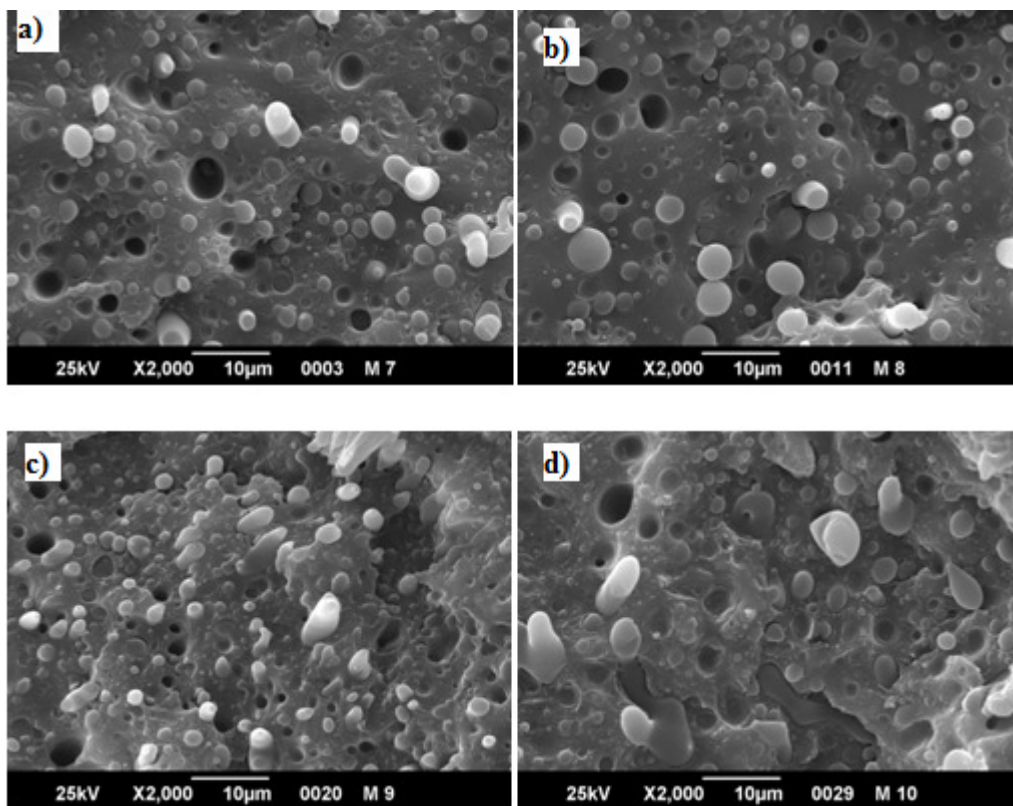
### IV.7.1. Análisis de la Morfología por Microscopía Electrónica de Barrido

Para evaluar las características morfológicas de las mezclas y compuestos y la adhesión entre los componentes fue necesario realizar análisis por

---

Microscopía Electrónica de Barrido. La figura IV.6 muestra las fotomicrografías de las distintas muestras (M7, M8, M9 y M10) realizadas a 2000X.

Las imágenes muestran una mala adhesión entre las fases, pues en todos los casos se observa de manera clara la presencia de agujeros, producto de la mala adhesión entre ellas. Por otra parte, hay una clara diferencia entre la forma y tamaño de las partículas. En cuanto a la forma, en algunas zonas las partículas de la fase dispersa se presentan como esferas, mientras en otras se tornan más alargadas. Esto último se atribuye a las características propias del moldeo por inyección, donde el cambio en el perfil de velocidades a la entrada de la cavidad del molde produce este alargamiento (flujo extensional). Ma y colaboradores [33] encontraron que se podría mejorar la compatibilidad entre el PLA y el EVA con un incremento en el contenido de acetato de vinilo en el último.



**Figura IV.6.** Fotomicrografías de SEM de las diferentes mezclas preparadas (2000X): a) M7, b) M8, c) M9, d) M10

#### IV.7.2. Degradación por Hidrólisis

La hidrólisis es el principal mecanismo de degradación del PLA. Este es un proceso autocatalítico en el que se produce ácido láctico o grupos carboxílicos en extremos de cadena, y oligómeros que pueden ser consumidos por microorganismos y se transforman en dióxido de carbono, agua y biomasa. La biodegradación no es controlada (sino por la naturaleza), por lo que se han hecho esfuerzos para tener una velocidad de degradación hidrolítica hecha a la medida con el fin de ampliar las aplicaciones ecológicas sin comprometer las propiedades del producto antes de que se inicie la degradación. En la práctica, los procesadores de polímeros pueden controlar la degradación química, no así la biodegradación [34]. Así, el reto es no sólo mantener las propiedades del PLA en un nivel acorde a la aplicación del producto fabricado durante el periodo específico de su uso, sino que además el polímero se degrade de una forma rápida y controlada después.

La degradación hidrolítica puede verse afectada por varias características del polímero como su estructura, peso molecular, distribución de pesos moleculares, pureza, morfología, forma de las muestras, historia térmica y mecánica, y también por las condiciones de la hidrólisis [35-37]. La influencia de la adición de nanocargas a poliésteres alifáticos en la degradación hidrolítica, no obstante, está en discusión, y no se ha llegado a conclusión alguna, aún considerando que la cinética de degradación hidrolítica del PLA depende solamente de la habilidad de las cargas de modificar la difusión del agua dentro de la matriz. Generalmente se asume que la hidrólisis del PLA en presencia de nanocargas es un fenómeno complejo que depende de su morfología específica, dispersión, hidrofiliidad o hidrofobicidad relativas, actividad catalítica, capacidad de nucleación en el polímero, entre otros factores. Es por ello que algunos autores reportan que las nanocargas pueden o bien favorecer, o bien retardar, la degradación hidrolítica del PLA [38].

La degradación por hidrólisis del PLA, como ya se mencionó, está autocatalizada por los grupos carboxílicos de extremos de cadena presentes inicialmente o generados por la ruptura del enlace del éster. En espesores menores que 0,5 milímetros, la degradación hidrolítica tiene lugar principalmente en toda la masa en lugar de sólo en la superficie (mecanismo de degradación en masa) [39, 40]. Esta diferenciación entre degradación superficie-interior o degradación heterogénea ha sido explicada y puesta en evidencia en el estudio de Zhou y Xanthos [41]. En paralelo, la estructura física del PLA también se ha encontrado que afecta el mecanismo de degradación hidrolítica, porque el rompimiento de la cadena avanza

---

preferencialmente en las regiones amorfas, lo cual conlleva a un aumento en la cristalinidad del polímero [40].

En la presente investigación, los cambios sufridos por las muestras después del experimento de hidrólisis pudieron ser evaluados en primer lugar por su aspecto visual. Al retirar las muestras de las soluciones se observó que las laminillas se tornaron opacas, sin importar si estas se encontraban sumergidas en agua destilada, o en las soluciones de ácido acético o carbonato de sodio. Esta opacidad puede aparecer por la absorción de agua o de algún otro producto de degradación formado durante el proceso de hidrólisis, por la formación de agujeros en la muestra o como consecuencia de un aumento relativo en el grado de cristalinidad del PLA [40]. Según Benali y colaboradores [42], el incremento en el grado de cristalinidad producto de la degradación por hidrólisis disminuye la velocidad de degradación posterior, porque se restringe la difusión de agua a través de las zonas cristalinas del PLA. Estos autores también reportan que las nanocargas hacen más lento el proceso de difusión de agua con la consecuente disminución en la hidrólisis del polímero.

En varias de las muestras pudo observarse también una especie de alabeo y otras como M1, M2 y M3 mostraron un incremento en la fragilidad desde la primera semana de ser retiradas de las distintas soluciones. La fragilidad parecía incrementarse con el tiempo, pues a medida que pasaban las semanas se dificultaba la manipulación de las muestras sin que éstas fracturaran. En trabajos similares de nanocompuestos de poli(ácido láctico) con montmorillonita o con sepiolita se presentaron estos mismos cambios en el aspecto de las probetas [42, 43]. En las muestras M7, M8, M9 y M10 se observó una menor fragilidad, debido probablemente a la presencia del EVA que aporta ductilidad a la mezcla. Las muestras M9 y M10 mostraron un particular reblandecimiento, con el aspecto similar al de un papel cuando se encuentra mojado, y especies de poros en su superficie (probablemente a un efecto plastificante del agua o de oligómeros) [42]. Aunque se evaluaron compuestos con dos sepiolitas distintas en M2 y M3, no se observó ninguna diferencia en el aspecto físico entre ellas, así como tampoco se percibió cambio alguno por la presencia de estabilizante en las muestras M8 y M10.

La hidrólisis es un proceso de degradación que puede ser evaluado, entre otros métodos, por la pérdida de peso en función del tiempo. Se emplearon las muestras más pequeñas como testigo, para corregir el efecto de la absorción de agua en los cálculos de la pérdida de peso de las probetas más grandes. Los resultados se encuentran reportados en la Tabla IV.7. Allí se

---

puede observar cómo muchas de las muestras no experimentaron pérdida de peso. No hay una tendencia clara que permita explicar el fenómeno. Por el contrario, este comportamiento puede atribuirse a los múltiples errores asociados al experimento, entre ellos, la alta complejidad que tenía el secado de las muestras, pues como la mayoría de ellas se fragilizaba, no resultaba sencillo manipularlas sin que se fracturaran, o también al hecho de que en ese periodo de tiempo y a esa temperatura no hubiese una degradación significativa. Además, tal y como fue descrito anteriormente, muchas de las muestras presentaron alabeo, por lo que se dificultaba su secado. Sin embargo, la incorporación del copolímero EVA pareciera retrasar la degradación hidrolítica después de tres semanas, pues las pérdidas de peso de M7 son inferiores que las de la muestra de PLA sin EVA (M1). Se esperaba que la incorporación de otro material como el EVA, con una menor sensibilidad a sufrir degradación por hidrólisis, redujera el efecto de degradación sobre las muestras, tal y como lo reportaron Shirajase y colaboradores [44] al evaluar la pérdida de peso producto de la hidrólisis en mezclas de PLA/PMMA en distintas proporciones. También se esperaba, a partir de los resultados de pérdida de masa, determinar el efecto de la presencia de la nanoarcilla sobre la hidrólisis, ya que en otras investigaciones se observó un retraso en la degradación del PLA debido al efecto de mayor cristalización que inducen las cargas con efecto nucleante y a la menor absorción de agua por parte de la muestra en presencia de carga [40, 42]. Al comparar la muestra M1 de PLA sin arcilla con M2 y M3 que contienen sepiolita, después de tres semanas de inmersión, puede notarse que la hidrólisis en pH de 4,6 produce menos pérdida de peso que la realizada en pH de 5,8 o 10,2. En esta última condición, las tres muestras se desintegraron. Esto puede considerarse como un resultado prometedor, en cuanto a disposición de desechos de productos que eventualmente se fabriquen con estos materiales.

A pesar de lo ya mencionado, la Tabla IV.7 revela cómo la mayor pérdida de peso se consiguió en las muestras de PLA (sin EVA) sin y con sepiolita que se sumergieron en solución básica, en términos generales. Las muestras M1, M2 y M3 se encontraban fracturadas en muy pequeños pedazos dentro de la solución y otras prácticamente diluidas en la misma, donde apenas era posible percibir un polvo de color blanco en el fondo de los recipientes en la tercera semana del ensayo. En medio alcalino, los iones hidroxilo se enlazan al carbono del grupo carbonilo del éster en el PLA, produciendo la ruptura del enlace. Ésta es principalmente una reacción que resulta en la pérdida de peso, ya que algunos oligómeros que se producen son removidos por la solución. El mecanismo de degradación descrito puede observarse en la figura IV.7 [14].

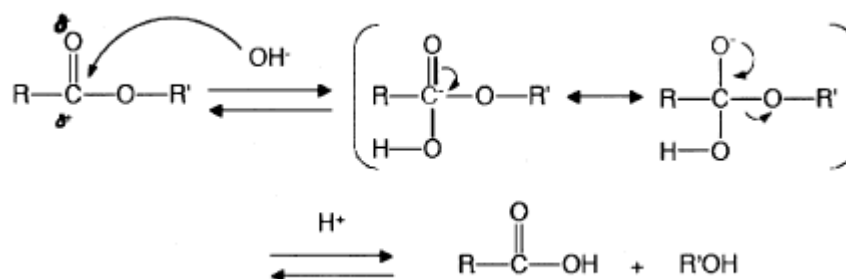
---

**Tabla IV.7.** Porcentaje de pérdida de peso de las muestras sometidas a hidrólisis.

Semana	pH de la solución	M1	M2	M3	M7	M8	M9	M10
1	4,6	*	0,27	*	*	*	*	*
	5,8	*	*	29,2	*	*	0,15	0,51
	10,2	1,32	47,9	2,58	1,60	1,07	7,80	7,30
2	4,6	0,41	*	.....	12,0	6,40	3,55	2,71
	5,8	1,38	1,14	*	0,19	*	0,41	*
	10,2	22,5	28,4	.....	7,69	2,60	39,8	31,3
3	4,6	4,91	0,96	0,23	*	25,0	*	26,8
	5,8	.....	*	.....	9,87	*	*	3,14
	10,2	.....	.....	.....	*	11,9	*	.....

\* Muestras en las que no hubo pérdida de peso.

.... Muestras que se rompieron en muchos fragmentos y no pudieron ser pesadas.

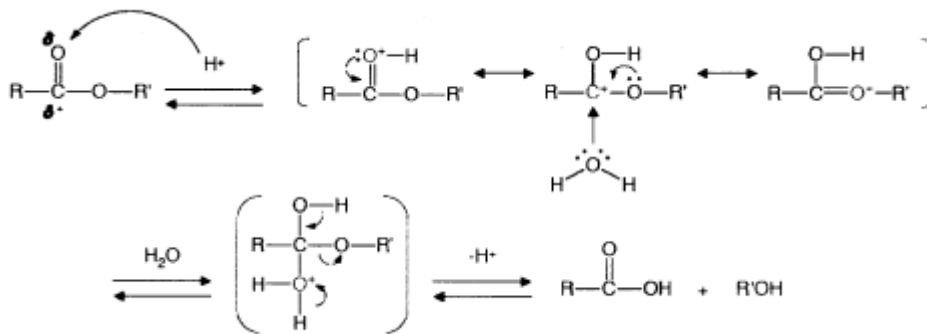


**Figura IV.7.** Mecanismo de degradación hidrolítica del PLA en pH alcalino [14].

Hay contradicciones entre algunos autores que han reportado que la hidrólisis de poliésteres catalizada en medio básico avanza por vía de un mecanismo de escisión de cadenas aleatorio, mientras que la catalizada por ácidos produce el rompimiento de enlaces en los extremos de cadena. En medios alcalinos se habla de que la reacción es heterogénea. Cuando la degradación es heterogénea o superficial, la hidrólisis ocurre principalmente en la región cercana a la superficie de la muestra, mientras que el volumen completo es hidrolizado sólo ligeramente o simplemente no sufre hidrólisis. En la medida que la superficie es removida, el frente de ataque de la hidrólisis avanza hacia el núcleo del material. Es importante tener presente que cuando el estudio hidrolítico se realiza usando películas, como es este caso,

generalmente el proceso ocurre en todo el volumen o la masa, debido a su pequeño espesor [14, 39].

Cuando se trata de pH menores o iguales a 7, la hidrólisis es iniciada por un proceso de protonación, el cual es seguido por la adición de agua y el rompimiento de los enlaces del éster. Este mecanismo puede observarse en la figura IV.8. En estos casos la degradación es homogénea, es decir, que la hidrólisis ocurre de manera simultánea a través de toda la muestra, por lo que la reducción en el peso molecular y la reducción en las propiedades mecánicas ocurren a través de toda la muestra y simultáneamente. Estos dos tipos de degradación homogénea y heterogénea son ideales, y el comportamiento de los polímeros no se ajusta perfectamente a un solo tipo específico.



**Figura IV.8.** Mecanismo de degradación hidrolítica del PLA en  $pH \leq 7$  [14].

En las soluciones empleadas para los análisis de hidrólisis de las muestras M1, M2 y M3 se detectó la acidificación del medio donde se encontraban sumergidas. Esto puede atribuirse a la ya mencionada producción de ácido carboxílico durante el proceso de degradación. Este mismo comportamiento se observó en las soluciones de inmersión de las muestras M7, M8, M9 y M10 que contenían EVA con valores iniciales de pH de 4,6 y 10,2. Al medir el pH al agua destilada donde se sumergieron estas muestras, pudo observarse que en las primeras dos semanas hubo aumento del pH, que luego disminuyó en la tercera semana de inmersión. Los valores detallados se encuentran reportados en la Tabla IV.8.

La degradación hidrolítica del poli(ácido láctico) es actualmente usada como una ventaja en algunas aplicaciones, pero representa una desventaja en muchas otras. Por esta razón se han investigado algunas estrategias para estabilizar el PLA de la hidrólisis, entre las que se incluye la reducción del



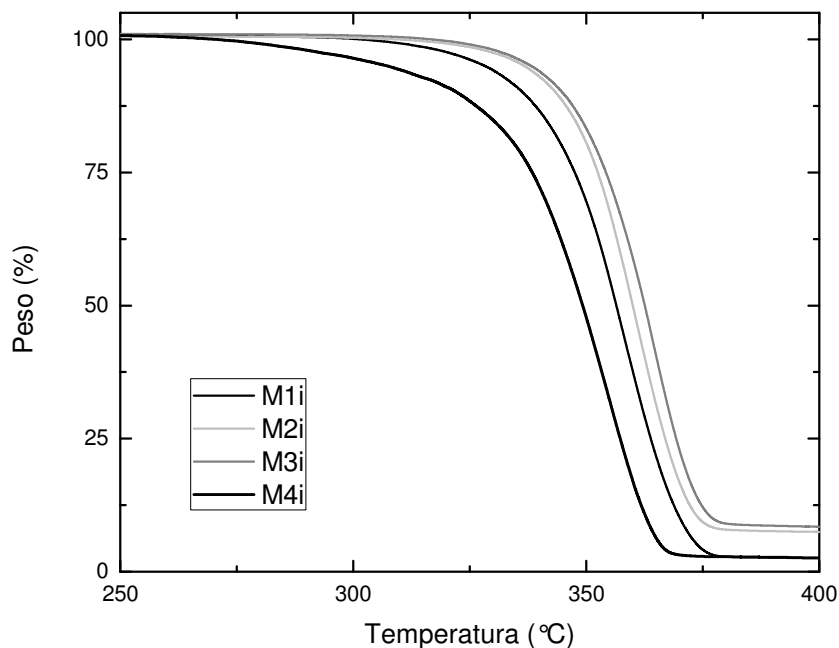
nivel del monómero residual a niveles lo más bajo posibles, la disminución de agua absorbida en el PLA y la prevención de la autocatálisis. El contenido de humedad absorbida puede decrecer mediante el control de la morfología (alta cristalinidad, orientación). La reducción en la velocidad de la autocatálisis se pudiera lograr con la incorporación de cargas de naturaleza alcalina como el  $\text{CaCO}_3$ .

#### IV.7.3. Parámetros Termogravimétricos

En la figura IV.9 se muestran las curvas de TGA del PLA y sus compuestos sin copolímero moldeados por inyección, y en la Tabla IV.9 se reportan algunos parámetros característicos del proceso de degradación, como la temperatura de inicio de descomposición (para un 5 % de pérdida de peso), la temperatura a un 50 % de pérdida de peso y el porcentaje de pérdida de peso a 350 °C. El nombre de las muestras en las curvas aparece con el subíndice i para resaltar que fueron producidas por inyección después del mezclado en la extrusora.

**Tabla IV.8.** Variación del pH de las soluciones de hidrólisis en el tiempo.

Muestra	semana 0	semana 1	semana 2	semana 3
	4,6	2,9	2,9	2,9
<b>M1</b>	5,8	4,3	4,0	3,6
	10,2	10,3	10,2	9,3
	4,6	3,0	3,0	3,0
<b>M2</b>	5,8	4,5	4,0	3,6
	10,2	10,1	10,0	9,1
	4,6	2,9	2,9	2,9
<b>M3</b>	5,8	4,5	4,1	4,0
	10,2	10,2	9,9	9,6
	4,6	4,4	4,2	4,2
<b>M7</b>	5,8	6,7	8,0	4,2
	10,2	9,5	9,6	9,2
	4,6	4,3	4,2	3,9
<b>M8</b>	5,8	6,6	7,9	4,3
	10,2	9,5	9,6	9,4
	4,6	4,3	4,2	3,9
<b>M9</b>	5,8	6,6	7,4	5,8
	10,2	9,6	9,4	9,0
	4,6	4,3	4,3	4,2
<b>M10</b>	5,8	6,3	7,4	5,1
	10,2	9,4	9,4	9,2



**Figura IV.9.** Curvas de TGA del PLA y sus compuestos moldeados por inyección.

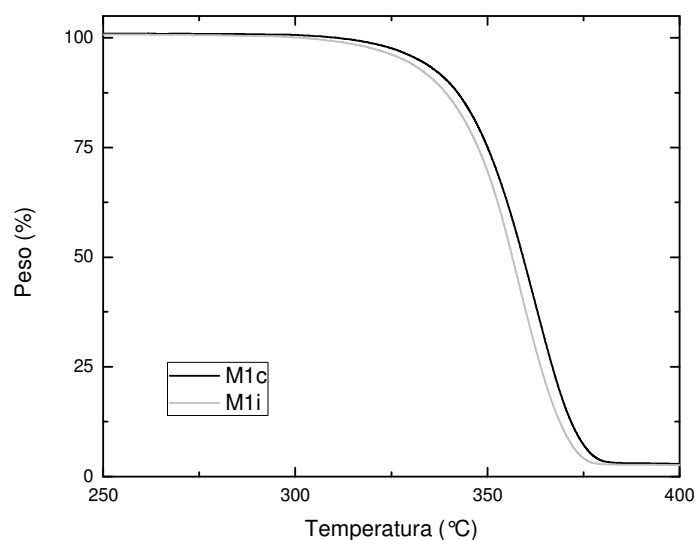
**Tabla IV.9.** Temperaturas de inicio de descomposición ( $T_i$ ) y de 50 % de pérdida de peso ( $T_{50\%}$ ), y porcentaje de retención de peso a 350 °C de muestras inyectadas.

Muestra	$T_i$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	% retención de peso a 350 °C
M1	328	356	30
M2	337	360	19
M3	338	362	17
M4	307	349	52

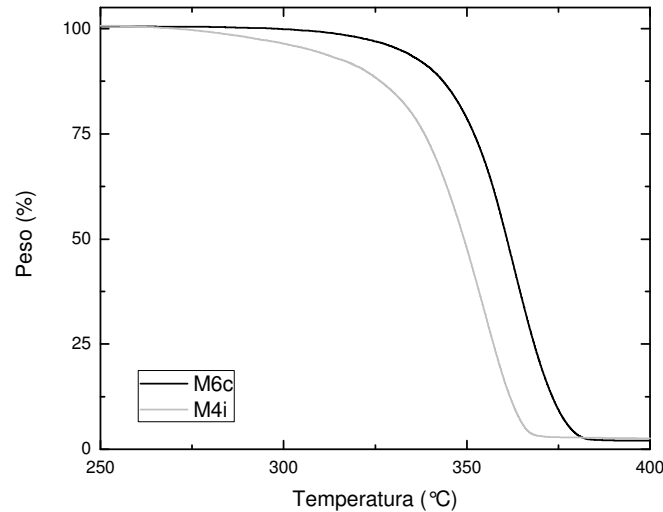
En la gráfica se aprecia que la degradación ocurre en una sola etapa, como se dijo anteriormente. Además, es evidente que la muestra que contiene el estabilizante en una concentración de 1 ppc (M4) se degrada a menores temperaturas (ver también tabla IV.9). Pareciera que el Irganox® B215 está promoviendo la degradación del PLA, en lugar de mejorar su estabilidad. En cuanto al efecto de la sepiolita, resulta claro que esta carga retarda la degradación del polímero, indistintamente de si su superficie está modificada o no (M1 vs. M2 y M3). Liu y colaboradores [26] consiguieron resultados similares, como se dijo anteriormente, y propusieron que mientras mayores eran las interacciones entre arcilla y polímero y mejor la dispersión, mayor sería la estabilidad térmica del compuesto. Esta tendencia coincide con

la presentada en el apartado sobre análisis por TGA de muestras moldeadas por compresión, aunque aquí las diferencias entre el PLA con y sin carga son más notorias. También es importante resaltar que la modificación de la sepiolita no modifica la estabilidad térmica de los compuestos. Es de esperarse entonces, en función de los resultados mecánicos y los de TGA, que el grado de dispersión de los dos tipos de sepiolita sea parecido.

En la figura IV.10 se muestran los trazados de las curvas de TGA del PLA puro moldeado por compresión y del moldeado por inyección. Al comparar el comportamiento en degradación después del procesado se puede apreciar que existe un ligero corrimiento hacia temperaturas menores de la curva del material moldeado por inyección. Sin embargo, al analizar las curvas de la figura IV.11, correspondientes al PLA con 1 ppc de Irganox® B215 moldeado por compresión en un caso, y por inyección en el otro, se aprecia que hay una mayor diferencia entre la localización de los trazados, y que el último se degrada a temperaturas más bajas (alrededor de 25 °C más bajas) que el moldeado por compresión. Estos resultados, al igual que los mostrados en la figura IV.10, pudieran atribuirse a una mayor degradación del material durante la inyección, debido a mayores tiempos de residencia a elevadas temperaturas y esfuerzos de corte dentro de ese equipo y a la humedad absorbida por el PLA en la tolva de alimentación. Esta degradación durante el procesado lo hace más susceptible a la degradación térmica durante el análisis por termogravimetría. También se puede confirmar que el estabilizante pareciera estar promoviendo en mayor proporción la degradación del PLA en las condiciones de inyección [41].

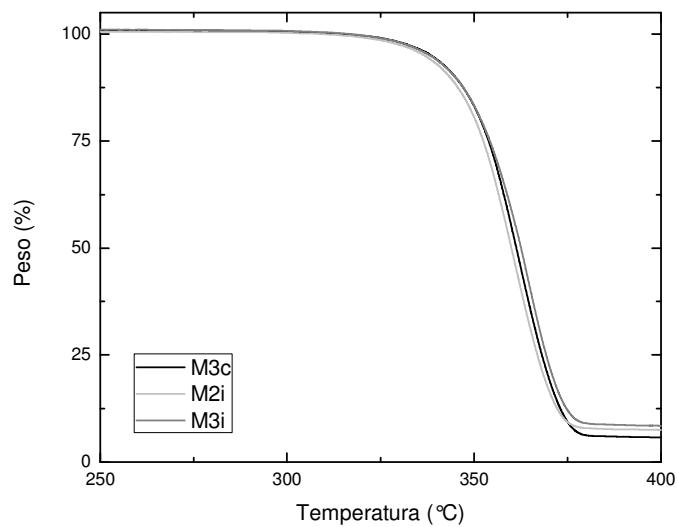


**Figura IV.10.** Curvas de TGA del PLA moldeado por compresión o por inyección.



**Figura IV.11.** Curvas de TGA del PLA con 1 ppc de Irganox® B215, moldeado por compresión o por inyección.

En la figura IV.12 se muestran los trazados de las curvas de TGA de los nanocompuestos de PLA con sepiolita, moldeados por compresión o por inyección. Al comparar los comportamientos en degradación de esos compuestos se puede apreciar que no hay diferencias significativas en su estabilidad térmica. Es decir, el proceso de conformación no parece haber afectado su degradabilidad. Esto permite concluir que la nanocarga ejerce un efecto estabilizante, porque acorta las diferencias entre las curvas de PLA procesado por los dos diferentes métodos.



**Figura IV.12.** Curvas de TGA de los nanocompuestos de PLA con sepiolita, moldeados por compresión o por inyección.

IV.7.4. Propiedades Mecánicas

En la Tabla IV.10 se muestran los valores promedio del módulo de Young ( $E$ ), esfuerzo de fluencia ( $\sigma_y$ ), deformación a la fluencia ( $\epsilon_y$ ), esfuerzo a la ruptura ( $\sigma_b$ ) y deformación a la ruptura ( $\epsilon_b$ ) de cada una de las muestras. Allí puede observarse que se detectó un punto de fluencia en las muestras M1, M4, M5 y M6. Además, en todos los casos se registraron deformaciones a la ruptura por debajo del 6%. Para contrarrestar la fragilidad del PLA se le adicionó un material de comportamiento elastomérico, el copolímero de etileno y acetato de vinilo, en proporción 80/20, que produjo una disminución del módulo de Young con respecto al del PLA puro (M1), por su carácter elastomérico. Sin embargo, no se logró el incremento en la elongación a la ruptura, ni el entenecimiento deseado, quizá debido a la pobre adhesión entre las fases y/o al tamaño de la fase dispersa. Otros autores [33] que han trabajado con mezclas PLA/EVA 80/20 han obtenido un incremento de la elongación a la ruptura de más de un 300% en comparación con el PLA puro. Bitinis y colaboradores [45], buscando disminuir la fragilidad del PLA, lo mezclaron con NR y obtuvieron de esta manera un incremento en la elongación a la ruptura desde 5 hasta 200%.

**Tabla IV.10.** Valores promedio del módulo de Young ( $E$ ), esfuerzo de fluencia ( $\sigma_y$ ), deformación a la fluencia ( $\epsilon_y$ ), esfuerzo a la ruptura ( $\sigma_b$ ) y deformación a la ruptura ( $\epsilon_b$ ) de cada una de las muestras.

Muestra	E (MPa)	$\epsilon_y$ (%)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	$\sigma_b$ (MPa)
<b>M1</b>	2659 ± 131	3,0 ± 0,1	62 ± 1	3,7 ± 0,6	56 ± 3
<b>M2</b>	3181 ± 263	-----	-----	2,9 ± 0,1	68 ± 1
<b>M3</b>	3360 ± 71	-----	-----	2,8 ± 0,1	68 ± 2
<b>M4</b>	2783 ± 138	2,8 ± 0,0	60 ± 1	3,5 ± 0,5	54 ± 3
<b>M5</b>	2827 ± 114	2,8 ± 0,0	61 ± 1	3,8 ± 0,6	54 ± 1
<b>M6</b>	2774 ± 96	2,8 ± 0,0	61 ± 0	4,3 ± 0,3	54 ± 1
<b>M7</b>	1875 ± 96	3,1 ± 0,3	37 ± 1	3,6 ± 0,5	32 ± 2
<b>M8</b>	1747 ± 76	3,1 ± 0,1	36 ± 1	3,4 ± 0,1	34 ± 1
<b>M9</b>	2088 ± 78	2,8 ± 0,1	35 ± 2	3,0 ± 0,0	32 ± 2
<b>M10</b>	2070 ± 94	2,9 ± 0,1	36 ± 1	3,1 ± 0,1	34 ± 1

Los valores mayores de módulo los presentaron las muestras M2 y M3, los cuales son compuestos que se prepararon con 7 ppc de Sepiolita 110 y

CDT 071, respectivamente. La sepiolita actúa, tal y como se esperaba, como carga reforzante del PLA, como consecuencia de su gran área superficial. El incremento en el módulo pudiera atribuirse a un incremento en el grado de cristalinidad producto del efecto nucleante de la carga sobre el PLA [18]. También se ha sugerido que el incremento tanto en el módulo como en la resistencia a la tracción de las muestras cargadas con sepiolita es producto de las posibles interacciones entre los grupos carbonilos del PLA y los grupos hidroxilo de la sepiolita y de la orientación individual de las fibras durante el ensayo de tracción [18]. Sin embargo, la elongación a la ruptura promedio decrece ligeramente, como era esperado, al añadir la carga.

Al trabajar con dos sepiolitas distintas, una sin modificar y otra modificada (M2 y M3 respectivamente), se esperaba que éstas tuvieran una respuesta distinta al ser sometidas a tracción, pues el agente de acoplamiento de M3 está diseñado para reaccionar con el refuerzo y la matriz del material compuesto, y promover una unión más fuerte en la intercara. Sin embargo, se obtuvo que ambas producen el mismo efecto tanto en el módulo como en la deformación y esfuerzo a la ruptura, por lo cual se puede concluir que no es necesario modificar su superficie.

Conociendo que la degradación afecta de manera significativa las propiedades mecánicas de los materiales, se prepararon muestras de poli(ácido láctico) y un estabilizante que actuara únicamente durante el procesamiento, Irganox® B215, en distintas proporciones. No obstante, al analizar los resultados de esfuerzo y deformación de las muestras M1, M4, M5 y M6 que contienen el estabilizante en 0; 1; 0,5 y 0,3 ppc, respectivamente, no se observó ninguna diferencia. Esto implica que ni la presencia de estabilizante, ni la proporción del mismo, tienen efecto sobre las características moleculares del material que determinan estos valores. Por otra parte, el añadir sepiolita a las mezclas de PLA/EVA tuvo un efecto muy leve en el módulo E, sin cambio en las demás propiedades.

Al comparar los valores de propiedades mecánicas en tensión de probetas de PLA/EVA y sus compuestos obtenidas por inyección y los de probetas obtenidas por compresión, se nota una mayor resistencia a la tracción y una menor elongación a la ruptura en las moldeadas por inyección que en sus homólogas preparadas por compresión. Como se discutió en el apartado de TGA, pudiera ser que el PLA sufra mayor degradación durante la inyección, que sería contrarrestada por la orientación de las cadenas en las probetas de tracción en la dirección de aplicación de la fuerza de tracción, lo

---

que explicaría la menor elongación y el mayor esfuerzo en el punto de ruptura.

#### **IV.8. Conclusiones**

En las mezclas y compuestos de PLA/EVA preparados por mezclado en fundido y moldeo por compresión se puede concluir lo siguiente:

- Cada ciclo adicional de historia térmica contribuye a la degradación y disminución del peso molecular del PLA.
  - El estabilizante Irganox® 1010, en proporción de 0,3 ppc, disminuye los efectos de la degradación, mientras que el Irganox® B215 pareciera acelerarlos, tal y como fue determinado en los ensayos de viscosimetría en solución.
  - Las variaciones en los módulos de Young de los compuestos dependen directamente de la naturaleza del material polimérico. La adición de EVA al PLA contribuye a la disminución del esfuerzo a la fluencia y de la resistencia a la tracción del material obtenido y al aumento de la elongación a la ruptura.
  - El efecto que produce añadir EVA sobre el módulo  $E$ ,  $\sigma_b$  y  $\sigma_y$  predomina sobre el efecto de rigidización y refuerzo de la carga. Así mismo, es indiscutible que la elongación a la ruptura de la mezcla que contiene EVA y que está cargada con sepiolita es la mayor entre los materiales compuestos aquí estudiados.
  - Al añadirle nanocargas a las mezclas de PLA con EVA 80/20 se disminuye el tamaño de partícula de la fase dispersa.
  - La sepiolita se distribuye uniformemente principalmente en la matriz de PLA, mientras que la montmorillonita se distribuye en la matriz y en la interfase PLA/EVA.
  - El nanocompuesto de las mezclas de PLA/EVA con sepiolita exhibió menor resistencia a la tracción y módulo, y mayor elongación a la ruptura, comparado con el nanocompuesto de PLA.
  - La efectividad del copolímero EVA usado como componente que aumenta la tenacidad en los materiales estudiados se confirmó por la presencia del punto de fluencia en las curvas esfuerzo-deformación en tracción y por el incremento en la elongación a la ruptura y la energía consumida durante la deformación.
  - La presencia de montmorillonita en la interfase del PLA/EVA reduce la habilidad de cavitación y la efectividad del EVA, lo que resulta en una menor elongación a la ruptura que la de las mezclas sin arcilla y la de los compuestos con sepiolita.
-

En el segundo grupo de mezclas y compuestos preparados por mezclado en fundido y moldeo por inyección o compresión se puede concluir lo siguiente:

- La opacidad es la primera manifestación física de degradación hidrolítica.
- En medio básico se tiene una mayor pérdida de peso del PLA producto de la degradación hidrolítica.
- Después de tres semanas de inmersión en condiciones alcalinas, se logra la desintegración del nanocompuesto de PLA/sepiolita y de PLA/EVA/sepiolita/estabilizante Irganox® B215.
- En general, las soluciones que sirvieron de medio de inmersión para la hidrólisis de las muestras de PLA extruido y PLA cargado con sepiolita se acidificaron (disminución del pH) con el tiempo.
- La modificación de la superficie de la sepiolita no aportó mejores propiedades mecánicas ni mayor estabilidad térmica al compuesto.
- Las muestras de poli(ácido láctico) con el copolímero de etileno y acetato de vinilo en proporción 80/20 moldeadas por inyección no mostraron mayor elongación a la ruptura que sus homólogos de PLA.
- La sepiolita aumenta la estabilidad térmica del PLA, mientras que el estabilizante Irganox® B215 la disminuye.
- El moldeo por inyección parece producir mayor degradación durante la preparación de las muestras que el moldeo por compresión, a temperaturas equivalentes.

#### IV.9. Referencias

- [1] Hoja técnica consultada en la página [www.resiken.com](http://www.resiken.com), el día 5 de abril de 2014
  - [2] Polymer Data Handbook, Editado por James E. Mark, Oxford University Press, pp 627 – 633, USA (1999)
  - [3] Schindler, A., Harper, D., J Polym Sci: Polym Chem, **17**, 2593 (1979)
  - [4] Garlotta, D. J., Polym Env, **9**, 63 (2001)
  - [5] Lim, L.T., Auras, R., Rubino, M., Prog Polym Sci, **33**, 820 (2008)
  - [6] Henton, D. E., Gruber, P., Lunt, J., Randall, J., "Polylactic Acid Technology". En: Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L. T. (eds.), Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites. Boca Raton (EE.UU.) CRC Press Inc., 2005, pp 527-578
  - [7] Dorgan, J., Janzen, J., Knauss, D., Hait, S., Limoges, B., J Polym Sci **43**, 3100 (2005)
  - [8] Signori, F., Coltelli, M., Bronco, S., Polym Degrad Stabil, **94**, 74 (2009)
  - [9] Pillin, I., Montrelay, N., Bourmaud, A., Grohens, Y., Polym Degrad Stabil, **93**, 321 (2008)
-



- [10] Jamshidian, M., Tehrany, E., Imran, M., Jacquot, M., Desobry, S., *Compr Rev Food Sci F*, **9**, 552 (2010)
- [11] Leszczyńska, A., Njuguna, J., Pielichowski, K., Banerjee, J., *Thermochim Acta* **454**, 1 (2007)
- [12] Taubner, V., Shishoo, R. J., *J Appl Polym Sci*, **79**, 2128 (2001)
- [13] Liu, X., Zou, Y., Li, W., Cao, G., Chen, W., *Polym Degrad Stabil*, **91**, 3259 (2005)
- [14] Zhou, G., "Degradation of Polylactic Acid in the Presence of Microsize and Nanosize Fillers", Ph. D. Thesis. New Jersey's Science & Technology University, USA, 2008
- [15] Chen, B., Shen, C., Chen, S., Chen, A., *Polymer*, **51**, 4467 (2010)
- [16] Woo Ko, S., Gupta, R., Bhattacharya, S., Choi, H., *Macromol Mater Eng*, **295**, 320 (2010)
- [17] G'Sell, C., Bai, S., Hiver, J., *Polymer*, **45**, 5785 (2004)
- [18] Ray, S. S., Okamoto, M., *Prog Polym Sci*, **28**, 1539 (2003)
- [19] Koo, J. H., "Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization and Applications". Nanoscience and Technology Series. McGraw-Hill, New York, 2011
- [20] Utracki, L. A., "Clay-containing Polymeric Nanocomposites". Volumen 1, Rapra Technology Ltd., UK, 2004
- [21] Najafi, N., Heuzey, M. C., Carreau, P. J., *Compos Sci Technol*, **72**, 608 (2012)
- [22] Jollands, M., Gupta, R. K., *J Appl Polym Sci*, **118**, 1489 (2010)
- [23] Nuñez, K., Rosales, C., Perera, R., Villarreal, N., Pastor, J. M., *Polym Eng Sci*, **52**, 988 (2012)
- [24] Nuñez, K., Rosales, C., Perera, R., Villarreal, N., Pastor, J. M., *Polym Bull*, **67**, 1991 (2011)
- [25] Carrasco, F., Gámez-Pérez, J., Santana-Pérez, O. O., MasPOCH, M. L., *Chem Eng J*, **178**, 451 (2011)
- [26] Liu, M., Pu, M., Ma, H., *Compos Sci Technol*, **72**, 1508 (2012)
- [27] Singh, S., Ghosh, A., Maiti, S., Raha, S., Gupta, R., Bhattacharya, S., *Polym Eng Sci*, **52**, 225 (2012)
- [28] Young, J., Hyo-Sook, J., Hyun-Joong, K., Young-Kyu, L., *Int J Adhes Adhes*, **26**, 571 (2006)
- [29] Albano, C., Perera, R. "Composites of Polyolefins and Some Polyolefin/Polyamide Blends as Matrices and Calcium Carbonate, Wood Flour, Sisal Fiber, Hydroxyapatite, and Montmorillonite as Fillers". Nwabunma, D., Kyu, T. (eds.), USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008, pp 87-128
- [30] Xanthos, M. "The Physical and Chemical Nature of Plastics Additives" Manas-Zloczower, I., Tadmor, Z. (eds), USA: Hanser Publishers, 1994, pp 471-492
-

- [31] Cohn, D., Hotovely-Salomon, A., *Polymer*, **46**, 2068 (2005)
- [32] Tartaglione, G., Tabuani, D., Camino, G., Moisio, M., *Compos Sci Technol*, **68**, 451 (2008)
- [33] Ma, P., Hristova-Bogaerds, D. G., Goossens, J. G. P., Spoelstra, A. B., Zhang, Y., Lemstra, P. J., *Eur Polym J*, **48**, 146 (2012)
- [34] Therias, S., Larche, J. F., Bussiere, P. O., Gardette, J. L., Murariu, M., Dubois, P., *Biomacromolecules*, **13**, 3283 (2012)
- [35] Avérous, L. "Synthesis, Properties, Environmental and Biomedical Applications of Polylactic Acid". En *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*, Boston: William Andrew Publishing, 2013, pp 171-188
- [36] Sin, L. T., Rahmat, A. R., Rahman, W. A: "Degradation and Stability of Poly(lactic Acid)". En *Polylactic Acid*. Oxford: William Andrew Publishing, 2013, pp 247-299
- [37] Gupta, A., Kumar, V., *Eur Polym J*, **43**, 4053 (2007)
- [38] Kontou, E., Georgiopoulos, P., Niaounakis, M., *Polym Compos*, **33**, 282 (2012)
- [39] Grizzi, I., Garreau, H., Li, S., Vert, M., *Biomaterials*, **16**, 305 (1995)
- [40] Fukushima, K., Tabuani, D., Dottori, M., Armentano, I., Kenny, J. M., Camino, G., *Polym Degrad Stabil*, **96**, 2120 (2011)
- [41] Zhou, Q., Xanthos, M., *Polym Degrad Stabil*, **94**, 327 (2009)
- [42] Benali, S., Aouadi, S., Dechief, A. L., Murariu, M., Dubois, P., *Nanocomposites*, **1**, 51 (2015)
- [43] Paul, M. A., Delcourt, C., Alexandre, M., Degée, P., Monteverde, F., Dubois, P., *Polym Degrad Stabil*, **87**, 535 (2005)
- [44] Shirahase, T., Komatsu, Y., Tominaga, Y., Asai, S., Sumita, M., *Polymer*, **47**, 4839 (2006)
- [45] Bitinis, N., Verdejo, R., Cassagnau, P., Lopez-Manchado, M. A., *Mater Chem Phys*, **129**, 823 (2011)
-

## **CAPÍTULO V**

### **ESTUDIO DE DEGRADACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE PP Y SUS MEZCLAS CON EVA Y POLIETILENO**

En este capítulo se presentará un estudio previo que fue realizado a compuestos de matriz de polipropileno mezclado con polietileno o con el copolímero EVA y montmorillonita, y que fue publicado con el título "Thermal Degradation Kinetics of PP/OMMT Nanocomposites with mPE and EVA" por Palacios, J., Perera, R., Rosales, C., Albano, Pastor, J. M., en *Polymer Degradation and Stability*, 97, pp. 729-737, (2012). Estos resultados servirán de punto de partida para continuar la investigación de degradación por análisis termogravimétrico de los nanocompuestos de mezclas de PLA y EVA presentados en el capítulo anterior.

#### **V.1. Introducción**

Los nanocompuestos de polipropileno (PP) han resultado de gran interés comercial debido principalmente a su baja permeabilidad a gases y alta rigidez, resistencia mecánica y estabilidad térmica, propiedades que los han hecho adecuados para aplicaciones en las industrias automotriz y de empaque [1-4]. Se ha reportado además que la incorporación de organoarcilla produce un efecto nucleante, es decir, aumenta la temperatura de cristalización de la matriz, lo cual resulta ventajoso en la velocidad de producción de artículos de consumo masivo [5]. Sin embargo, su principal desventaja es su naturaleza frágil, lo cual ha conducido a la incorporación de una tercera fase elastomérica para tratar de combinar las ventajas de las mezclas poliméricas y de los nanocompuestos con arcilla [6].

Nanocompuestos de PP y montmorillonita modificada orgánicamente (OMMT) con poli(etileno-co-octeno) o con copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) como fases cauchosas exhiben incrementos en la temperatura de degradación y en la resistencia al calor del PP por la adición de la arcilla, aún mayores que en los mismos nanocompuestos de PP sin el polímero

---

elastomérico [1, 6, 7]. Para el momento de escribir la publicación no había en la literatura consultada estudios cinéticos de la degradación térmica (reportes de energías de activación) de estos nanocompuestos ternarios, e inclusive sólo había pocos sobre mezclas o nanocompuestos de PP, aún cuando sí han sido reportados estudios sobre cada polímero de manera individual [8, 9].

Las arcillas laminares usadas como nanocargas producen un desplazamiento de la temperatura de degradación pico hacia valores mayores [5, 10] y un incremento significativo en la energía de activación del proceso en PP [11]. Esto se ha atribuido a un efecto de barrera física que ejercen las láminas de la arcilla que dificulta la difusión del calor y de compuestos volátiles producidos en la degradación [10, 12].

Esta investigación se enfocó, por tanto, en estudiar la cinética de degradación térmica mediante análisis termogravimétrico de nanocompuestos ternarios de PP preparados con 30 y 40 % en peso de poli(etileno-co-octeno) (mPE) o copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) como fases dispersas cauchosas, y 3,5 % en peso de montmorillonita modificada orgánicamente (OMMT), usando dos polipropilenos funcionalizados con anhídrido maleico como agentes compatibilizantes, uno de ellos comercial y el otro preparado en el laboratorio. Para ello, se determinaron también las propiedades térmicas de las muestras por calorimetría diferencial de barrido. La cinética de las reacciones de degradación térmica se evaluó usando el método integral de Coats-Redfern [13] para obtener el orden de la reacción y la metodología de la función E2 de Chen y colaboradores [14] para calcular la energía de activación ( $E_a$ ).

## **V.2. Metodología Experimental**

### **V.2.1. Materiales**

Se utilizó un polipropileno grado extrusión isotáctico de nombre comercial J300 de Propilven (índice de fluidez de 1,4 dg/min) como matriz de todos los compuestos y mezclas. Como fases elastoméricas se usaron un copolímero EVA PA-538 de Repsol YPF (índice de fluidez de 2,0 dg/min, con contenido de acetato de vinilo de 18 %) y un copolímero de poli(etileno-co-octeno) (mPE) Engage 8402 de DuPont (índice de fluidez de 2,0 dg/min,  $\rho=0,902$  g/cm<sup>3</sup>). Los agentes compatibilizantes empleados fueron un PP funcionalizado con anhídrido maleico (MA) comercial marca Fusabond MZ203D, con un grado de funcionalización de 0,27 % (PP-g-MACom) de DuPont y un PP funcionalizado en nuestro laboratorio con MA y peróxido de dicumilo, con un grado de

---

inserción de 0,47 % (PP-g-MALab). La nanoarcilla usada en los nanocompuestos fue una montmorillonita modificada orgánicamente (OMMT) (Nanofil 8 de Sud Chemie) en una proporción de 3,5 % en peso. Se utilizó también un estabilizante (Irganox B215 de Ciba) para prevenir la degradación térmica durante el procesado.

#### V.2.2. Preparación del Nanocompuesto de PP y Mezclas

El nanocompuesto y las mezclas se prepararon en un mezclador interno Rheomix 300 de HAAKE, a 190 °C y frecuencia de giro de rotores entre 40 y 90 rpm. El PP fue siempre la matriz, con el agente compatibilizante comercial o de laboratorio en una proporción en peso de 90/10. La composición de las mezclas ternarias y compuestos PP/EVA o PP/mPE fue de 70/30 ó 60/40. Primero se incorporó al equipo el PP, el antioxidante y el compatibilizante, y después de 1 minuto se añadió la arcilla, que se mezcló durante 6 minutos. Después se agregó el polímero que forma la fase dispersa y se esperó un tiempo de 3 minutos más. Al final se descargó el producto directamente sobre unas placas para ser moldeado por compresión y obtener películas.

#### V.2.3. Caracterización

##### - Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se utilizó un equipo METTLER TOLEDO DSC 822 para estudiar las propiedades térmicas de los materiales preparados. Los barridos de temperatura se hicieron bajo flujo constante de nitrógeno, y consistieron en un calentamiento inicial desde 25 °C hasta 200 °C a una tasa de 20 °C/min, un borrado de historia térmica durante cinco minutos a 200 °C, y luego un enfriamiento hasta 25 °C, seguido inmediatamente por un calentamiento hasta 200 °C, estos dos últimos ciclos a una tasa de 10 °C/min.

##### - Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se utilizó un equipo METTLER TOLEDO TGA851, usando una tasa de calentamiento de 10 °C/min desde 50 hasta 750 °C bajo atmósfera de nitrógeno, para estudiar la estabilidad térmica y la cinética de degradación de los materiales preparados. Los termogramas obtenidos se analizaron empleando los modelos antes mencionados para determinar la energía de activación.

##### - Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM)

Para analizar la morfología y dispersión de la arcilla en los compuestos, se observaron las muestras por TEM, usando un equipo JEOL JEM 1220, a un

---

voltaje de aceleración de 100 kV. Las muestras se prepararon con un ultramicrotomo Ultracut S de Leica.

### **V.3. Resultados**

#### V.3.1. Comportamiento Térmico

No se observaron cambios importantes en la cristalización ni en la fusión no-isotérmicas en las curvas de DSC del PP en las mezclas ni en los compuestos. Los trazados de las curvas mostraron las transiciones térmicas de las fases poliméricas por separado, lo que confirma la inmiscibilidad de los sistemas. En los nanocompuestos, la exoterma de cristalización se desplaza ligeramente hacia temperaturas más elevadas, comparadas con la matriz de PP puro. Este incremento se atribuye a que la interacción de la OMMT con el agente compatibilizante promueve la nucleación para la cristalización de la matriz de PP [2, 4].

En la fusión, la matriz de PP muestra un pico bien definido alrededor de 160 °C, y los copolímeros de la fase dispersa muestran endotermas de fusión más anchas alrededor de 90 °C, que en el caso del EVA corresponde a la fusión de las secuencias de etileno [15]. Ni la presencia de otras fases poliméricas ni de la arcilla afectó el comportamiento en fusión del PP. Resultados similares fueron reportados por Sun y colaboradores [1] en compuestos PP/OMMT con poli(etileno-co-octeno).

#### V.3.2. Comportamiento en Degradación

Los trazados de las curvas de TGA de los polímeros puros y de las matrices de PP muestran que la degradación del mPE y de la matriz de PP consta de un solo paso en la curva de pérdida de masa como función de la temperatura, localizado alrededor de 400-500 °C. En el caso del mPE, la degradación envuelve un mecanismo de escisión de cadenas al azar en enlaces débiles que produce grandes cantidades de especies hidrocarbonadas de menor peso molecular, aunque también pueden producirse ramificaciones largas y entrecruzamientos. La degradación del PP también envuelve rompimiento de cadenas al azar, pero sin la posibilidad de que se formen entrecruzamientos [9]. La presencia de PP funcionalizado en la matriz desplazó la curva de degradación del PP puro hacia temperaturas menores, lo que se atribuye al proceso de funcionalización del PP.

---

Por el contrario, el EVA se degrada en dos etapas en condiciones de atmósfera de nitrógeno, mostrando dos mesetas: primero ocurre un proceso de desacetilación en el rango de temperaturas de 300 a 400 °C [10] y luego el rompimiento de cadenas de las unidades poliénicas alrededor de 400 a 500 °C, que se forman después de la desacetilación. El proceso autocatalítico de desacetilación envuelve una etapa no-catalítica que produce ácido acético y un doble enlace reactivo, y una etapa catalítica que produce ácido acético y un doble enlace inactivo hasta que se forma un polieno. La degradación de este polieno por rompimiento de cadenas conlleva a la formación de especies aromáticas y alifáticas volátiles [16]. Este último paso se superpone en las curvas de TGA con el único paso de la degradación de las poliolefinas, y por ello es el que se considera como el fenómeno de descomposición global, donde se evalúa la energía de activación.

Los resultados arrojaron que tanto la temperatura de degradación (definida como la temperatura a la máxima velocidad de degradación) como la energía de activación del mPE son mayores que las del PP. Los valores de estos parámetros están en el rango de los reportados en la literatura [8, 9]. Chan y Balke [8] reportan dos valores para  $E_a$ , pues suponen un mecanismo de degradación en dos etapas en PE y PP: uno más bajo cuando comienzan las escisiones de cadena en los puntos débiles, y el segundo cuando ocurre la ruptura de los enlaces carbono-carbono. Sin embargo, cuando se reportan los valores promedios de las dos etapas, estos caen dentro del rango de  $E_a$  obtenido ajustando los datos a modelos de reacción de una sola etapa. En la presente investigación se utilizó el método de la función E2 de Chen y colaboradores [14], que ha sido probado como confiable y directo. El menor valor de  $E_a$  conseguido en el PP comparado al del mPE se atribuye al mecanismo de escisiones  $\beta$  más favorable asociado a los carbonos terciarios presentes en la estructura del primero.

Por otra parte, el valor de  $E_a$  de la primera etapa de la descomposición del copolímero EVA, que corresponde al proceso de desacetilación, es el más bajo de todos. Luego, el valor de  $E_a$  de la segunda etapa, atribuido a la degradación por rompimiento de cadenas en el polieno, está cercano al del mPE, probablemente por la similitud en los mecanismos de degradación. Los compuestos de PP con arcilla se descomponen en un solo paso, y es claro que la adición de la OMMT mejora la estabilidad térmica de la matriz de PP, desplazando el proceso de descomposición hacia temperaturas mayores, especialmente cuando se usa el agente compatibilizante comercial. Cuando se agrega OMMT a la matriz de polipropileno se incrementan tanto la temperatura de degradación como la de inicio de descomposición (Tonset). El

---

aumento conseguido fue mayor al reportado por Qin y colaboradores [11] pero ligeramente inferior al de Hambir y colaboradores [3]. La misma tendencia se observó en los valores de  $E_a$ . Las mejoras en la estabilidad térmica de los nanocompuestos se atribuye a la exfoliación parcial de la arcilla, que restringe la difusión de las especies volátiles desde el interior de la muestra, como en un efecto laberinto [1, 3, 10, 17]. Otra explicación para el aumento de la estabilidad térmica en los nanocompuestos, cuando se les compara con la matriz sin arcilla, envuelve a los diferentes tipos de diradicales poliméricos producidos durante la descomposición. Dentro del nanocompuesto, como las láminas de arcilla pueden confinar a esos radicales, resultan mucho más probables las reacciones de recombinación y formación de entrecruzamientos que las de transferencia de radicales y escisiones de cadenas, típicas de los polienos. Esas estructuras ramificadas y entrecruzadas requieren de más energía para descomponerse [17].

Ambos nanocompuestos de PP/OMMT (pero con diferente agente compatibilizante) mostraron el mismo grado de dispersión, con estructuras predominantemente intercaladas. En la presente investigación, se encontró un mayor aumento en la  $E_a$  de la matriz que contenía el agente compatibilizante comercial que en la que contenía el agente preparado en el laboratorio, probablemente debido a que este último tiene mayores grados de funcionalización y contenido de diácidos por hidrólisis del anhídrido maleico que se insertó, que representan sitios más débiles donde comienza la descomposición.

La adición de una fase elastomérica como el mPE a la matriz de PP mejora la estabilidad térmica del material. Cuando está presente la arcilla, se incrementan aún más la temperatura de inicio de descomposición y la energía de activación del proceso. Sun y colaboradores [1] atribuyen este hecho a la formación de una red más compacta que incluye a la arcilla y a la fase dispersa, pues la OMMT tiende a localizarse preferencialmente dentro de la fase dispersa o en la interfase. Por el contrario, cuando se añade EVA al PP para formar la mezcla, la estabilidad térmica disminuye significativamente, y la introducción de la arcilla en el material empeora aún más la estabilidad. Sin embargo, si se toma en cuenta la segunda etapa de la descomposición del EVA, los nanocompuestos de PP con este copolímero muestran mayores valores de temperatura de degradación y de  $E_a$ . La presencia de la OMMT hace que el primer proceso de desacetilación del EVA ocurra a temperaturas ligeramente menores. Algunos autores atribuyen este hecho a los sitios ácidos en las láminas del silicato que pueden reaccionar con las unidades de etileno

---



del copolímero o con grupos laterales acéticos en la cadena y crear instauraciones que catalizan la desacetilación [10, 17].

El efecto de aumentar la proporción del componente elastomérico en los compuestos, independientemente de su estructura química, fue el de disminuir la estabilidad térmica, lo cual se relaciona con el grado de exfoliación de los nanosilicatos. A menores proporciones de la fase dispersa, el grado de exfoliación obtenido fue mayor, y por tanto la mayor estabilidad térmica alcanzada [1, 3].

#### **V.4. Conclusiones**

- Los nanocompuestos binarios de PP/OMMT exhibieron mayores valores de temperatura de degradación y de energía de activación que los de los polímeros puros. Sin embargo, cuando se incorporó la arcilla en las mezclas de PP/mPE o PP/EVA, sólo se obtuvo un ligero incremento de la estabilidad térmica.
- La introducción de un tercer componente elastomérico a los nanocompuestos de PP disminuyó su estabilidad térmica en términos de la energía de activación.
- Un mayor grado de exfoliación de la arcilla en los nanocompuestos ternarios contribuyó a mejorar su estabilidad térmica.
- Los mecanismos de degradación de los nanocompuestos ternarios de PP con mPE incluyen múltiples reacciones de entrecruzamiento y formación de ramificaciones largas en el mPE, y de escisión de cadenas en el PP, que ocurren en el mismo intervalo de temperaturas. En la descomposición de los nanocompuestos ternarios con EVA, además de los mecanismos previamente mencionados, ocurre un proceso temprano acelerado de desacetilación a menores temperaturas que en el EVA puro. Este proceso puede estar catalizado por sitios ácidos presentes en la organoarcilla.

#### **V.5. Referencias**

- [1] Sun, T., Dong, X., Du, K., Wang, K., Fu, Q., Han, C. C., *Polymer*, 49, 588 (2008)
  - [2] Velasco, J. L., Ardanuy, M., Realinho, V., Antunes, M., Fernández, A. I., González Peña, J. I., *J Appl Polym Sci*, 102, 1213 (2006)
  - [3] Hambir, S., Bulakh, N., Jog, J. P., *Polym Eng Sci*, 42, 1800 (2002)
-

- [4] Liu, X., Wu, Q., *Polymer*, 42, 10013 (2001)
  - [5] He, J. D., Cheung, M. K., Yang, M. S., Qi, Z., *J Appl Polym Sci*, 89, 3404 (2003)
  - [6] Martins, C. G., Larocca, N. M., Paul, D. R., Pessan, L. A., *Polymer*, 50, 1743 (2009)
  - [7] Valera-Zaragoza, M., Ramírez-Vargas, E., Medellín-Rodríguez, F. J., *J Appl Polym Sci*, 108, 1986 (2008)
  - [8] Chan, J. H., Balke, S. T., *Polym Degrad Stab*, 57, 135 (1997)
  - [9] Peterson, J. D., Vyazovkin, S., Wight, C. A., *Macromol Chem Phys*, 202, 775 (2001)
  - [10] Zanetti, M., Camino, G., Thomann, R., Mülhaupt, R., *Polymer*, 42, 4501 (2001)
  - [11] Qin, H., Zhang, S., Zhao, C., Yang, M., *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 43, 3713 (2005)
  - [12] Zheng, K., Yao, X., Tian, X., Chen, L., He, H., Li, Y., *J Macromol Sci Part B Phys*, 45, 493 (2006)
  - [13] Coats, A. W., Redfern, J. P., *Nature*, 201, 68 (1964)
  - [14] Chen, H. J., Lai, K. M., Lin, Y. C., *J Chem Eng Jpn*, 37, 1172 (2004)
  - [15] Ramírez-Vargas, E., Navarro-Rodríguez, D., Medellín-Rodríguez, F. J., Avila-Orta, C. A., Solís-Rosales, S. G., Lin, J. S., *Polym Eng Sci*, 42, 1350 (2002)
  - [16] Rimez, B., Rahier, H., Van-Assche, G., Artoos, T., Biesemans, M., Mele, B. V., *Polym Degrad Stab*, 93, 800 (2008)
  - [17] Costache, M. C., Jiang, D. D., Wilkie, C. A., *Polymer*, 46, 6947 (2005)
-

## **CAPÍTULO VI**

### **CONCLUSIONES GENERALES**

En esta tesis doctoral se presentaron los resultados de la investigación que se planteó desarrollar nuevos materiales basados en la adición de nanopartículas reforzantes de sepiolita y montmorillonita a mezclas binarias de PLA con tres fases poliméricas minoritarias diferentes, que reunieran los atributos de mayor rigidez y resistencia mecánica, junto con impermeabilidad a gases que aportan las nanopartículas, y las cualidades de mayor tenacidad que proveen las fases dispersas de naturaleza elastomérica. La idea era conseguir que estos materiales tuviesen un excelente desempeño en aplicaciones enfocadas a la industria del empaque con bajo impacto ambiental.

De los resultados obtenidos en este trabajo, se pueden extraer las siguientes conclusiones generales:

- La radiación  $\gamma$  puede ser usada para la formación de radicales libre en el polietileno lineal de baja densidad para su funcionalización y posterior uso como agente compatibilizante en mezclas y compuestos de PLA con poliolefinas. El incremento de la dosis de irradiación favorece la mayor formación de especies radicales, con lo cual se obtienen mayores grados de funcionalización.
  - La exposición del polietileno lineal de baja densidad a rayos  $\gamma$  produce también cambios en su estructura debido a reacciones colaterales en las que las especies radicales están involucradas, tales como formación de ramificaciones largas y entrecruzamiento.
  - Los radicales libres formados por irradiación  $\gamma$  se generan preferencialmente en carbonos secundarios de las secuencias  $-\text{CH}_2-$  más regulares, lo que fue comprobado por la modificación de las
-

poblaciones cristalinas de diferentes espesores lamelares del polímero.

- El PLA experimenta degradación térmica severa durante su procesado. El decrecimiento significativo del peso molecular promedio del polímero en el tiempo se puede atribuir a degradación radical, hidrolítica (común en los poliésteres), y/o a la presencia de catalizadores residuales que pueden promover reacciones de transesterificación a altas temperaturas. Cada ciclo adicional de historia térmica contribuye a su degradación y consiguiente disminución del peso molecular.
  - Los resultados de reometría dinámica permiten concluir que la cinética de las reacciones de degradación isotérmica del PLA sigue principalmente un mecanismo de rompimiento de cadenas al azar.
  - Los compuestos de PLA y de sus mezclas con polietileno o polipropileno no mostraron cambios significativos en la viscosidad compleja con el tiempo, lo que se traduce en una mayor estabilidad termo-oxidativa de estos materiales con arcilla a 200 °C, atribuida probablemente a la interacción de los grupos hidroxilo de esta carga con los carbonilo de los agentes compatibilizantes usados o con los grupos éster del PLA. Resultados similares se obtuvieron por TGA.
  - La relación de viscosidades de los componentes de la mezcla ( $\eta_{PEI}/\eta_{PLA}$ ) a temperatura y frecuencia constantes aumenta con el tiempo, como consecuencia de la baja estabilidad térmica del PLA, lo cual repercute en la morfología final de la fase dispersa, y en consecuencia, en las propiedades finales de los materiales preparados.
  - Debido a la degradación del PLA durante el procesado, los segmentos de cadenas más cortos, con menor cantidad de enredos y con mayor movilidad molecular a las temperaturas del análisis por DSC pueden reorganizarse, de un estado desordenado a uno más ordenado, ocasionando la formación de estructuras cristalinas.
  - Las fotomicrografías de SEM revelaron que las mezclas del nanocompuesto de PLA con polietileno o polipropileno poseen un tamaño de fase dispersa menor que sus homólogas sin arcilla, debido probablemente a la mayor viscosidad del nPLA y/o a la mayor
-

estabilidad térmica del nanocompuesto a 200 °C. Adicionalmente, la localización de la arcilla en la interfase pudiese estar evitando la coalescencia de las gotas de la fase dispersa.

- La morfología de las mezclas de PLA sin sepiolita con polietileno, polipropileno o EVA no mostró evidencia de buena adhesión entre las fases, aún en presencia de polímeros funcionalizados usados como compatibilizantes en algunos casos.
  - Las fotomicrografías de TEM revelaron que la sepiolita, en forma de fibrillas individuales, se puede ubicar tanto en la matriz como en la fase dispersa, o en la interfase, lo que depende, probablemente, de la secuencia de adición de los materiales en la extrusora y de la afinidad relativa carga-polímero.
  - Cuando se comparan los compuestos de nPLA con polietileno o polipropileno, con las mezclas homólogas sin arcilla, sólo se observa un ligero aumento de la resistencia tensil y del módulo de Young al añadir la sepiolita. La presencia de la sepiolita en la interfase o en los agentes funcionalizados redujo su posibilidad de cavitación y su efectividad como compatibilizantes, por lo cual resultó una menor elongación a la ruptura que en las mezclas homólogas sin arcilla.
  - La sepiolita aumentó el módulo de Young y la resistencia a la tracción del PLA.
  - La efectividad del copolímero EVA usado como componente que aumenta la tenacidad en los materiales estudiados se confirmó por la presencia de un punto de fluencia en las curvas esfuerzo-deformación en tracción, por el incremento en la elongación a la ruptura de los materiales compuestos moldeados por compresión y en la energía consumida durante la deformación. Sin embargo, en los compuestos moldeados por inyección, no se consiguió este aumento en la elongación a la ruptura con la incorporación del EVA.
  - La opacidad es la primera manifestación física de degradación hidrolítica del PLA. En soluciones de pH alcalino se obtiene una mayor pérdida de peso del PLA, sus mezclas y compuestos, producto de la degradación hidrolítica. Después de tres semanas de inmersión en condiciones alcalinas, se logra la desintegración del nanocompuesto de PLA/sepiolita y de PLA/EVA/sepiolita/estabilizante Irganox® B215.
-

- La modificación de la superficie de la sepiolita con agente de acoplamiento del tipo silano no aportó mejores propiedades mecánicas ni mayor estabilidad térmica al compuesto de PLA/EVA.
- El moldeo por inyección parece producir mayor degradación durante la preparación de las muestras de PLA que el moldeo por compresión, a temperaturas equivalentes.
  
- Los nanocompuestos de PP/OMMT exhibieron mayores valores de temperatura de degradación y de energía de activación que los de los polímeros puros (mPE, PP o EVA). Cuando se incorporó la arcilla montmorillonita en las mezclas de PP/mPE o PP/EVA, sólo se obtuvo un ligero incremento de la estabilidad térmica.
  
- La introducción de un tercer componente elastomérico a los nanocompuestos de PP/montmorillonita disminuyó su estabilidad térmica en términos de la energía de activación.
  
- Los mecanismos de degradación de los nanocompuestos ternarios de PP/montmorillonita con mPE incluyen múltiples reacciones de entrecruzamiento y formación de ramificaciones largas en el mPE, y de escisión de cadenas en el PP, que ocurren en el mismo intervalo de temperaturas. En la descomposición de los nanocompuestos ternarios de PP/montmorillonita con EVA, además de los mecanismos previamente mencionados, ocurre un proceso temprano acelerado de desacetilación a menores temperaturas que en el EVA puro. Este proceso puede estar catalizado por sitios ácidos presentes en la organoarcilla.

La influencia de añadir sepiolita al poli(ácido láctico) en la degradación del polímero en el procesado y durante la inmersión en soluciones de pH diferentes (hidrólisis), así como también de la incorporación de un segundo polímero y de un estabilizante al compuesto PLA/sepiolita han sido estudiadas en esta investigación y se considera que los resultados obtenidos son importantes desde la perspectiva de potenciales aplicaciones. La degradación del PLA se logra retrasar con la adición y la dispersión de la nanocarga, lo cual puede usarse como una ventaja en el procesado. Por otra parte, la incorporación de la sepiolita mantiene la degradabilidad hidrolítica del poli(ácido láctico) durante la inmersión en soluciones alcalinas, hecho que es visto también como una ventaja desde el punto de vista ecológico, porque se

---

desea que el polímero se descomponga de una forma rápida y controlada después de su vida en servicio.

En cuanto a propiedades mecánicas se refiere, al añadir el copolímero EVA y 0,5 ppc del Irganox® B215 a los nanocompuestos de PLA/sepiolita que luego son moldeados por compresión, se logra incrementar la elongación a la ruptura por encima de la del PLA puro, manteniendo su degradabilidad en solución alcalina a niveles parecidos a los del polímero de partida. En conclusión, puede decirse que la adición de esta combinación al nanocompuesto de PLA con sepiolita abre un futuro prometedor para potenciales aplicaciones y/o procesos que requieran cierto nivel de extensibilidad, sin comprometer la degradabilidad por hidrólisis del material.

---

# Changes in Structural Characteristics of LLDPE Functionalized with DEM Using Gamma-Irradiation

R. Perera,<sup>1,2</sup> C. Albano,<sup>3</sup> Y. Sánchez,<sup>4</sup> A. Karam,<sup>4</sup> P. Silva,<sup>5</sup> J. M. Pastor<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Mecánica, Universidad Simón Bolívar (USB), Caracas-Venezuela

<sup>2</sup>Departamento de Física de la Materia Condensada, E.I.I. Universidad de Valladolid, España

<sup>3</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas-Venezuela

<sup>4</sup>Centro de Química, Laboratorio de Polímeros, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas-Venezuela

<sup>5</sup>Centro de Física, Laboratorio de la Materia Condensada, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas-Venezuela

Received 29 October 2010; accepted 8 May 2011

DOI 10.1002/app.35125

Published online 12 October 2011 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

**ABSTRACT:** This work studies the structural changes produced by gamma-radiation as a source of free radicals for functionalizing linear low-density polyethylene (LLDPE) with diethyl maleate (DEM). The grafting of the DEM onto the LLDPE was carried out in solution using gamma-rays from a <sup>60</sup>Co source in air at room temperature, at a dose rate of 4.8 kGy/h and absorbed doses ranging from 15 to 400 kGy. The increase in the dose produced a higher concentration of free radicals and hence a higher grafting degree. The effects of DEM concentration are only perceptible at absorbed doses higher than 50 kGy. For a concentration of 30% DEM, the functionalization degrees ranged from 0.04 to 0.44 mol%. The use of gamma radiation modifies the structural and physical characteristics of the functionalized polyethylene with respect to the unmodified one, because, depending on the dose, the

effects of gamma-rays can lead to crosslinking of materials with decreased flowability. The effects of gamma-radiation onto the molecular structure and molecular weight distribution of LLDPE are mitigated by the presence of DEM, due to the competition with the chain scission, branching and crosslinking reactions, for the consumption of the free radicals. The results provided by applying the successive self-nucleation and annealing technique allow reaching an unequivocal conclusion: that the free radicals formed by gamma radiation for the DEM insertion and main chain modifications are preferentially generated in the secondary carbons of the more regular  $-\text{CH}_2-$  sequences. © 2011 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 124: 1106–1116, 2012

**Key words:** activation energy; crystallization; degradation; differential scanning calorimeter

## INTRODUCTION

Functionalization is one of the methods more commonly used for the modification of the chemical structure of polymers. This method consists of inserting or grafting a monomer with functional groups into the main chain to generate interaction sites that allow improving compatibility with other materials through hydrogen bonding, covalent bonds or ionic interactions.<sup>1–3</sup> In most cases, this insertion is achieved by introducing unsaturated polar monomers by means of grafting reactions via free radicals in the presence of an initiator.

There are numerous studies<sup>1–18</sup> that have shown that polyolefin functionalization particularly that of polyethylene is one of the most promising alternates to increase chain polarity and achieve greater adhesion onto other materials. Pioneers in this area were

Gaylord et al.,<sup>7,8</sup> who functionalized polyolefins with maleic anhydride at concentrations lower than 2 wt % in the presence of initiators of the peroxide type, obtaining a degree of insertion between 0.2 and 1.7 wt %.

Aglietto et al.<sup>14,19</sup> used diethyl maleate (DEM) for the functionalization of high-density and linear low-density polyethylenes (LLDPE) in solution. They used dicumyl peroxide as an initiator agent and DEM concentrations varying between 5 and 100 wt %. Functionalization degrees between 2 and 5 mol % were reported.

Rosales et al.,<sup>5</sup> Perera et al.,<sup>9</sup> Márquez et al.,<sup>15</sup> and Villarreal et al.<sup>16</sup> also studied the functionalization of LLDPE with DEM by means of reactive extrusion and observed that the grafting degree (GD) ranged between 0.1 and 0.6 mol %, which was attributed to the large amount of tertiary hydrogens in the LLDPE main chain. As these hydrogens are more labile, they favor the formation of a higher number of active sites at which DEM insertion could take place. They also determined that while tertiary hydrogens are more reactive, DEM is preferably inserted into

Correspondence to: C. Albano (carmen.albano@ucv.ve).



secondary carbons, due to the occurrence of two effects: a statistical factor that gives rise to a greater production of secondary radicals because chains have a lower quantity of tertiary carbons and a steric hindrance of the DEM molecule, which, due to its size, makes tertiary radicals' access more difficult.

Gamma radiation has been used as a precursor source of free radicals required to functionalize polymer chains because its high penetration power favors the formation of a large number of active sites, not only on the surface, but also throughout the entire polymer matrix.<sup>20,21</sup> When exposed to radioactive sources, polyethylenes may experience structural changes, including those in molecular weight and molecular weight distribution, crystallinity degree, unsaturations and branching, etc.<sup>22,23</sup> These changes, like in the case of thermal degradation, are the result of collateral reactions that take place as a consequence of the formation of free radicals.<sup>21,24–26</sup> The most important collateral reactions are those that directly affect molecular weight, such as chain scissions and crosslinking, which, even in low proportion, have a significant impact on the polymer's structure and properties.

Therefore, this work studies the structural changes produced in the polymer by  $\gamma$ -radiation as a source of free radicals for functionalizing LLDPE with DEM. The functionalization is carried out to increase its chain polarity, thereby improving its compatibility and surface adhesion onto other more polar polymers and fillers.

## EXPERIMENTAL

A commercial LLDPE with a melt flow index (MFI) of 3.9–4.2 dg/min, supplied by Polynter, C. A. (Venezuela) was used. Solutions of the LLDPE were prepared at 10% wt/vol using a blend of *cis* and *trans* decahydronaphthalene (decalin) 99%, supplied by Riedel de Haën, as solvent. Ethanol and *n*-hexane were used as washing solvents. DEM, manufactured by Aldrich Chemical Company Sigma Aldrich (USA), was used as the functionalization monomer.

### Functionalization of LLDPE

Solutions of LLDPE and DEM in decalin were prepared, under heating and continuous agitation, as follows: DEM (5, 10, 15, and 30 wt %) was added to the solution at 100°C and then the polymer was dissolved at 120°C.

Samples of these solutions were irradiated with  $\gamma$ -rays from a <sup>60</sup>Co source in air atmosphere at room temperature, at a dose rate of 4.8 kGy/h and absorbed doses ranging from 15 to 400 kGy.

After the exposure to the radiation source, ethanol was added to precipitate the functionalized polymer.

The extracted polymer was filtered and washed several times with *n*-hexane and dried in a vacuum oven at 60°C for  $\sim$  18 h.

### Characterization of functionalized LLDPE

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra were taken from compression-molded films of the functionalized polymers and their GDs were determined by means of a reported <sup>13</sup>C NMR-FTIR calibration curve.<sup>3</sup> These spectra were recorded in a NICOLET Magna-IR 560 E.S.P. Spectrometer after 32 scans and at 2 cm<sup>-1</sup> of nominal resolution. The peak area ratios (1740 cm<sup>-1</sup>/1460 cm<sup>-1</sup>) were estimated, considering the characteristic bands of DEM at 1740 cm<sup>-1</sup> and that of polyethylene at about 1460 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the C=O stretching vibration and C–H bending vibration of CH<sub>2</sub>, respectively. The GD was calculated from the results of three FTIR spectra of two different samples with a standard deviation of  $\sim$ 2%. The efficiency of the monomer insertion was also calculated through the ratio of the initial monomer moles added into the solution and the GD obtained for each sample, calculated as mol percentage of DEM inserted into the polymer chains.

The characterization of the functionalized polymer was carried out as follows. Differential scanning calorimetry (DSC) was performed on a Mettler Toledo DSC822 calorimeter. Samples were heated under nitrogen atmosphere from 25 to 170°C at 20°C/min and kept at 170°C for 3 min, in order to erase all previous thermal history. Then, the sample was cooled at 10°C/min from 170 to 25°C. Finally, a second heating was performed from 25 to 170°C at 10°C/min. The crystallinity degree ( $X_c$ ) was calculated using the enthalpy of a perfect polyethylene crystal as a reference (293.6 J/g).

The same DSC calorimeter was used to carry out the successive self-nucleation and annealing (SSA) technique.<sup>27</sup> Once the thermal history of the sample was erased, it was heated at 10°C/min up to a selected self-seeding and annealing temperature ( $T_s$ ), where it was isothermally kept for 5 min and then cooled down to 25°C. Then, the sample was heated again to a new self-seeding and annealing temperature, which was 3°C lower than the previous  $T_s$  and held there for 5 min before cooling it to 25°C at 10°C/min. This thermal treatment was repeated, being each  $T_s$  3°C lower than the previous one, until the minimum temperature selected was reached. Finally, the sample was heated at 10°C/min up to 170°C and its thermogram was recorded.

Weight-average molecular weight and molecular weight distributions were determined by gel permeation chromatography (WATERS Alliance GPCV 2000) at 135°C with 1,2,4-trichlorobenzene as mobile

phase, using a calibration curve based on standard polystyrenes.

MFI measurements were taken from the irradiated and non-irradiated samples. A Ray Ran Advanced Melt Flow System with a weight of 2.16 kg was used at 190°C, according to ASTM D-1238 standard procedure.

Thermogravimetric analyses (Mettler Toledo TGA851) were carried out, using a heating rate of 20°C/min up to 700°C under N<sub>2</sub>. The activation energy ( $E_a$ ) and initial decomposition temperatures ( $T_{id}$ ) were calculated from the data obtained, using the McCallum-Tanner method.<sup>28</sup>

Gel content of irradiated samples (ca. 1 g) was determined by Soxhlet reflux experiments after 72 h of extraction, using xylene as a solvent and cellulose extraction filters. After drying, the sample was weighed again and the gel content was calculated as a relative difference between the initial and final masses of the samples, as shown in eq. (1):

$$GC = \left[ \frac{W_f - W_d}{W_i - W_d} \right] \times 100 \quad (1)$$

where GC is the percentage of gel content,  $W_i$  is the initial total weight of the extraction filter plus the sample,  $W_f$  is the final total weight of the extraction filter plus the sample, and  $W_d$  is the weight of the filter.

The electron paramagnetic resonance (EPR) spectra were obtained in an X-Band EMX BRUKER spectrometer at room temperature. The total number of spins per gram total free radical concentration (TFRC) of the samples was obtained by performing, with the ORIGIN software, the second integral of the recorded spectrum and comparing it with that of the 4-(2-iodoacetamide)-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl radical, which was used as a comparison standard. The experimental conditions (microwave power and modulation field) were adjusted to avoid the effects of saturation in the EPR spectrum. No EPR signal could be obtained at zero doses, because of the detection limits of the spectrometer.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Functionalization of LLDPE

Figure 1 shows that the concentration of radicals increases with the absorbed dose, because an energy increase implies that more active species are formed.<sup>29</sup> This study also included the evaluation of the decline of the concentration of radicals over time, after one month of storage, with a fast and remarkable consumption of active species after irradiation being observed.

The consumption of radicals basically involves two processes: a faster one in which radical species

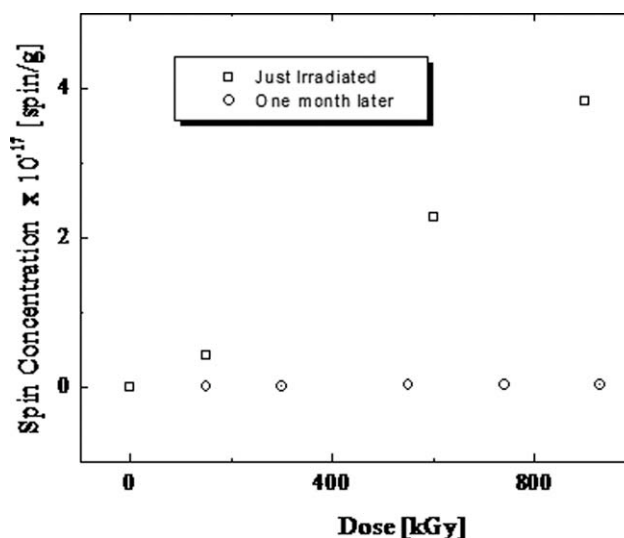


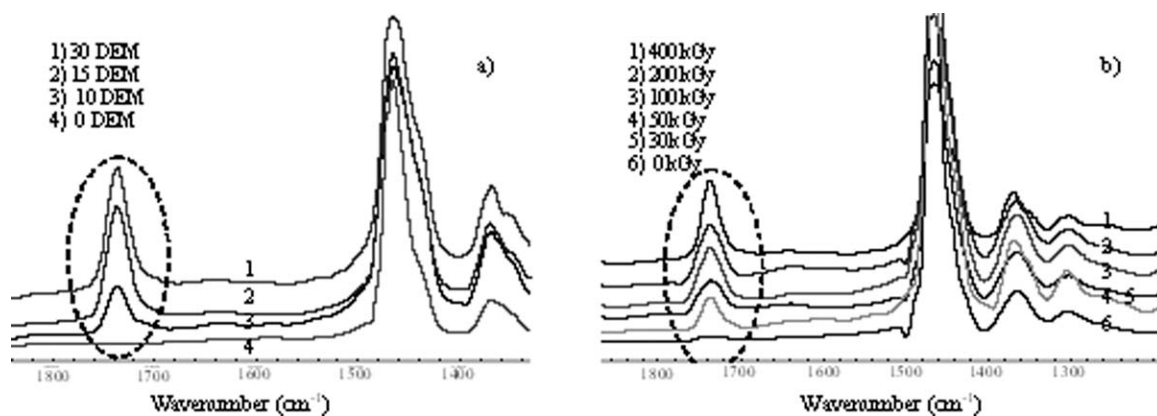
Figure 1 Free radical concentration in LLDPE at different doses.

formed in the amorphous phase are more easily recombined due to the higher chain mobility<sup>30</sup>; and a slower one according to Dole et al.,<sup>31</sup> in which radicals formed in the crystalline phase slowly migrate to the interface with the amorphous phase, where they finally react. This is why the decline of radicals takes place more rapidly in branched polyethylenes than in the linear ones, as shown by Albano et al.<sup>29</sup>

Therefore, it can be inferred that it is possible to use *in-situ* irradiation as a methodology<sup>24</sup> for the formation of radicals and to functionalize the polymer, because when the polymer and the functional monomer are jointly irradiated, it can be guaranteed that the production of radicals and functionalization reactions happen simultaneously, thereby reducing the possibility of the recombination of radicals. Hence, it could also be inferred that a preirradiation method is less effective.<sup>32</sup>

The solvent (decalin) and the functionalizing agent (DEM) were also evaluated at the same doses to prove whether these reagents are inert to radiation. It was found that EPR spectra did not show any sign indicating the formation of radicals in these compounds. Therefore, it is inferred that radicals involved in functionalization reactions only come from the polymer species under study.

Since the insertion of a functional group into any polymer chain necessarily implies partially modifying its chemical structure, the infrared spectroscopy technique (FTIR) was employed to determine the insertion of DEM into the polyethylene chain, considering that this technique is highly sensitive to the specific presence of functional groups.<sup>5,6</sup> These spectra make it possible to easily identify the characteristic bands of the polymer and the inserted monomer, even at low functionalization percentages.



**Figure 2** FTIR spectra of grafted LLDPE in the 1200 - 1850  $\text{cm}^{-1}$  region: (a) 100 kGy at different DEM concentrations; (b) 30 % DEM at different doses. Band at 1740  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to the stretching vibration of C=O bonds (coming from DEM), and that at 1460  $\text{cm}^{-1}$  to the C-H bending vibration of  $\text{CH}_2$  sequences.

Figure 2 shows FTIR spectra of LLDPE functionalized with different DEM contents at the same dose (a) and at 30% DEM at different doses (b), with the insertion of the DEM unit into the LLDPE chain being evident. In addition to the characteristic bands of the polyethylenes at 1460  $\text{cm}^{-1}$  for C-H deformation and 720  $\text{cm}^{-1}$ , which is characteristic of the rocking movement of sequences with a carbon number higher than or equal to four, the appearance of a new band at 1740  $\text{cm}^{-1}$  can also be observed. This band can be attributed to the carbonyl group (C=O) stretching, belonging to the DEM structure that is displaced as it is inserted onto the polymer chain. In addition, when the dose was increased, the presence of new bands was not observed [Fig. 2(b)].

Furthermore, in the 1350 and 1000  $\text{cm}^{-1}$  region, bands corresponding to the ester group (C-O) that is present in DEM are also observed, which can be seen in more detail in Figure 2b, where the spectrum magnification makes it possible to identify absorbance bands belonging to the deformation of the DEM's C-O bond at 1261 and 1163  $\text{cm}^{-1}$ , and the band corresponding to the stretching of the ester C-O-C bond at 1080  $\text{cm}^{-1}$ . It is worth noticing that these bands are not present in the LLDPEs or in the irradiated LLDPEs in the absence of the functional monomer, at the same dose used for functionalization.

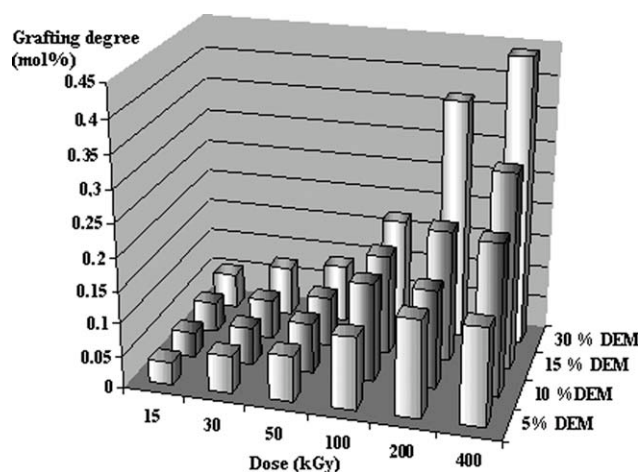
The spectrum of the functionalized LLDPE (Fig. 2) does not present the band attributed to the C=C stretching at 1645  $\text{cm}^{-1}$  observed in the DEM structure. This also shows that the monomer is inserted as a pending diethyl succinate unit (monomer unit equivalent to DEM, but without unsaturation). This structure coincides with the reaction mechanism proposed by Aglietto et al.<sup>14</sup> for the insertion of DEM induced by the use of peroxides.

The functionalization or GDs attained for LLDPE (0.04–0.44 mol %) are shown in Figure 3, where the effects of dose and that of DEM concentration are

shown. It can also be observed that as the dose is increased, the GD also increases, because the higher the energy supplied to the system the higher the likelihood that more active centers are generated, with this implying that a greater number of radical capable of participating in the functionalization reaction would be produced.<sup>33</sup> According to Ganzeveld et al.,<sup>10</sup> the higher the concentration of the functionalizing agent, the higher the probability of macroradicals encountering monomer molecules thereby increasing the insertion probability.

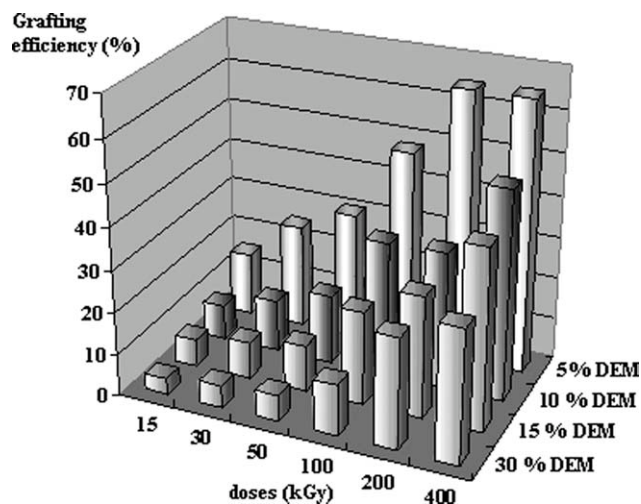
Figure 3 shows that the GD increases with dose (15–400 kGy), independently of the DEM concentration in the reaction blend; this agrees with the reported studies on the formation of radical species as a consequence of the exposure to  $\gamma$ -rays,<sup>29,33</sup> where the concentration of the active species increases with the dose applied.

Based on the results obtained in other research works on functionalization,<sup>2,6</sup> the behavior expected



**Figure 3** Effect of the dose and DEM concentration on the GD of LLDPE.





**Figure 4** Grafting efficiency (%) in LLDPE at different DEM concentrations and doses.

is for the GD to increase as a consequence of a higher content of functionalizing agent; however, this trend could only be observed at doses over 50 kGy, which seems to indicate that at lower doses no remarkable differences in the quantity of radicals are produced, thus meaning that a lower content of DEM is enough to consume up the active species. It is worth mentioning that the functionalization degrees obtained (0.04–0.44 mol %) are within the range of values reported for functionalized LLDPEs using thermal decomposition initiators, like in the work by Rosales et al.,<sup>6</sup> where GDs between 0.05 and 0.64 mol % were obtained when LLDPE was functionalized with DEM in a dichlorobenzene solution using a peroxide as an initiator.

A relevant aspect to be considered in this type of systems is the efficiency of functionalization, which is expressed as the ratio between the degree of functionalization and the percentage of DEM used. Efficiency depends on numerous parameters, including irradiation conditions, the composition of the functionalization media, temperature, the polymer chemical nature and, especially, the reactivity of the functionalizing agent. It is also worth highlighting that, like in other functionalization methods, there is a competition between the functional monomer insertion and the collateral reactions resulting from the reaction between radicals, which include chain scissions, branching, and crosslinking.

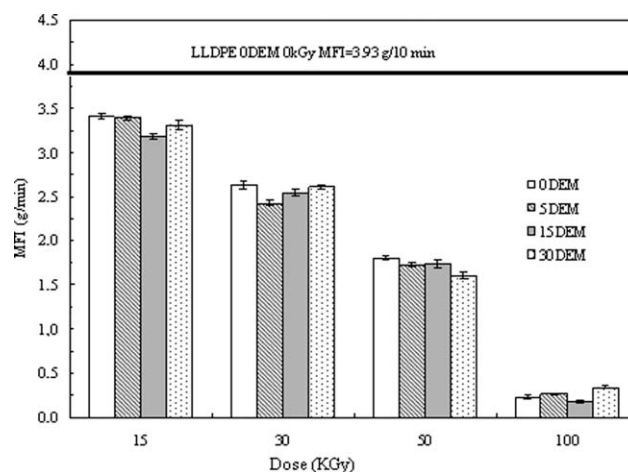
According to Figure 4, the highest efficiencies correspond to the lowest concentration of DEM (5%), thereby meaning that for a number approximately equal of radicals generated at a given dose, the probability of total consumption of DEM molecules present in the media is higher when the proportion of molecules is lower. Therefore, although the insertion degree is low, its efficiency will be

higher. Moreover, this effect increases as more radicals are produced in the media; therefore the efficiency for low DEM contents is even higher when the dose is increased.

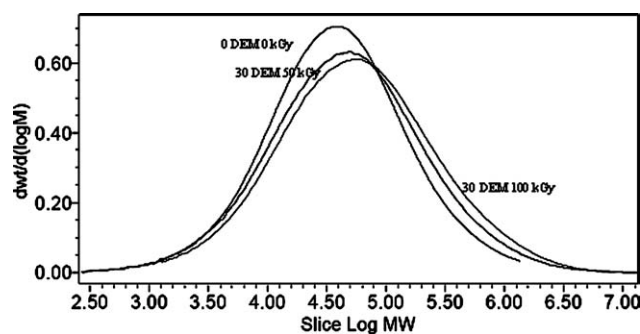
### Characterization of functionalized LLDPE

As observed in Figure 5, MFI progressively declines as the dose is increased for the same DEM concentration. This responds to the increase in production of free radicals when energy supplied to molecules is higher. These radicals, besides inducing insertion, participate in crosslinking and chain coupling reactions that restrict molecular mobility. As a consequence, the polymer loses its flowing capability and therefore presents a lower MFI. The occurrence of chain scissions as the main mechanism of modification due to the secondary reactions can be ruled out, because otherwise MFI values would have increased. It can also be observed that for the same dose, MFI values remain almost constant, independently of the DEM concentration used. Therefore, these results allow estimating the influence of the DEM molecule insertion on flow properties, because a further decrease was expected as a consequence of the increase in chain polarity.<sup>34</sup> Furthermore, exposure of the LLDPE to  $\gamma$ -rays at the conditions herein tested results in increased average molecular weights, because radicals produced in this case lead to crosslinking and long-chain branching as preferential secondary reactions. These reactions occur at a larger scale as the dose is increased.<sup>34</sup>

Figure 6 presents the molecular weight distribution curves of the functionalized LLDPE with 30% of DEM at different doses, through which the effect of  $\gamma$  radiation on the 30–100 kGy range can be analyzed, because high viscosities and little solubility of functionalized polymers at higher doses did not



**Figure 5** MFI values of grafted LLDPE at different DEM concentrations and doses.



**Figure 6** Molecular weight distribution curves of LLDPE grafted with 30% DEM at different doses.

allow the corresponding test to be performed. It can be observed that when the dose is increased, the distribution curves are displaced toward higher molecular weights.

This increase can also be observed by means of a qualitative comparison of the number and weight average molecular weight values ( $M_n$  and  $M_w$ , respectively) of the LLDPE functionalized with 30% DEM at different doses, reported in Table I. These results let infer that both larger and smaller molecules ( $M_w$  and  $M_n$  variation, respectively) are involved in the branching and crosslinking reactions already mentioned.

Determining average molecular weights made it possible to demonstrate that exposure to  $\gamma$ -rays effectively brings about molecular weight distribution changes, which are reflected in the increase in the weight average molecular weight values and in the dispersion index at a higher dose. This behavior can be attributed, as mentioned before, to the fact that, in the case of the LLDPE used in this study, radiation predominantly favors long-chain branching and crosslinkings.<sup>25</sup> Furthermore, a remarkable increase in polydispersity is observed, which is also indicative of the generation of new molecular species as a consequence of collateral reactions.

This effect can also be seen in the molecular weight distribution curves (Fig. 6), where an increase in fractions with higher molecular weights can be observed due to the combination of macro-

radicals involved in the crosslinking and branching reactions.

The effects of radiation on polyethylene matrices have been thoroughly studied.<sup>21,24,35,36</sup> These effects have demonstrated that the predominating mechanism is long-chain branching and/or crosslinking. Therefore, gel content was determined. This value is proportional to the formation of three-dimensional networks that make the polymer lose its solubility. When this parameter was evaluated based on the dose, it was found that crosslinking evidence is only observed starting from 100 kGy, because below this dose, polymers evaluated were, apparently, completely soluble.

Figure 7 shows the gel content based on the applied dose, both for functionalized polymers and for those irradiated in the absence of DEM. As it is observed, the gel content increases with the dose, as expected, because when the number of radicals in the medium is higher, it is more likely that secondary reactions occur, which in this case mainly include branching and crosslinking, with this latter being responsible for the increase in insoluble fractions. Concerning the presence of DEM in the medium, this brings about a significant reduction in gel content, which can be understood as an evidence that functionalization strongly competes with secondary reactions, thereby preventing these latter from taking place at a larger scale.

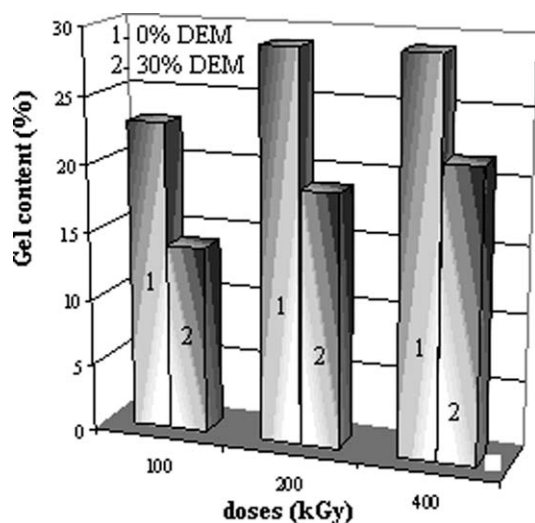
Aglietto et al.<sup>14</sup> report that the high DEM reactivity reduces crosslinking reactions in systems in which they are carried out in solution and peroxide is used as an initiator. This agrees with the results obtained at low doses. However, due to the increased production of radicals at higher doses, the viscosity of the reaction medium and the absence of agitation, a large part of the radicals that are close to each other react before they coincide with the functionalizing agent molecules, with macroradical combination reactions being therefore produced.

Furthermore, to confirm the nature of changes already observed in both the flow index values and the molecular weight distributions of functionalized LLDPE, the number of unsaturations present in these samples was evaluated. Lachtermacher

**TABLE I**  
Number ( $M_n$ ) and Weight ( $M_w$ ) Average Molecular Weights and Polydispersity Index (ID) of LLDPE Grafted with 30% of DEM

Dose	30% DEM			0% DEM		
	$M_n$	$M_w$	ID	$M_n$	$M_w$	ID
0 kGy	–	–	–	17078	90118	5.3
50 kGy	15181	147386	9.7	13292	149609	11.3
100 kGy	16614	174772	10.5	15185	177872	11.7

– Non applicable



**Figure 7** Gel content of LLDPE grafted with 30% DEM at different doses.

et al.<sup>37,38</sup> and Bremmer et al.,<sup>39</sup> among others, demonstrate the importance of the polymer terminal unsaturations in the branching and crosslinking reactions. These studies report that reactions in terminal vinyl groups in the presence of free radicals can explain changes in the concentration of other types of vinyl groups. According to these studies, allylic hydrogens are more active and, therefore, easier to extract. Afterward, molecular changes that may lead to long-chain branching due to the combination with another macroradical may take place and give rise to new internal unsaturations of the *cis* and *trans* vinyl types.

FTIR spectra of LLDPE showed the vibrational modes corresponding to the unsaturations present, particularly the band at  $909\text{ cm}^{-1}$  of the terminal vinyl groups ( $\text{RCH} = \text{CH}_2$ ) and that at  $965\text{ cm}^{-1}$ , with this latter being assigned to the *trans*-vinylene group ( $\text{RCH} = \text{CHR}$ ). The presence of these bands proved to be independent of the DEM concentration and the increase in the dose. However, with higher DEM content and at higher doses, these bands are seemingly more defined. The quantification of these bands was performed by calculating their area ratios with the  $1460\text{ cm}^{-1}$  band of the polyethylene being selected as an internal standard. Table II shows a decrease in the amount of terminal vinyls ( $A_{909}\text{ cm}^{-1}/A_{1460}\text{ cm}^{-1}$ ) in both irradiated as well as functionalized LLDPEs. This agrees with the fact that the presence of terminal unsaturations in the polymer chains also favors termination reactions due to coupling and/or disproportion, which are responsible for crosslinking and long-chain branching that increase the chains' molecular weight.<sup>37</sup> However, it can be inferred that at high doses ( $\geq 100\text{ kGy}$ ), chain scission reactions start to gain some significance; therefore, a slight increase in terminal unsaturations

can be observed. This behavior could have been demonstrated through the increase in the populations with a lower molecular weight in the molecular weight distribution curve; however, insolubility of the irradiated samples at higher doses rendered this determination impossible.

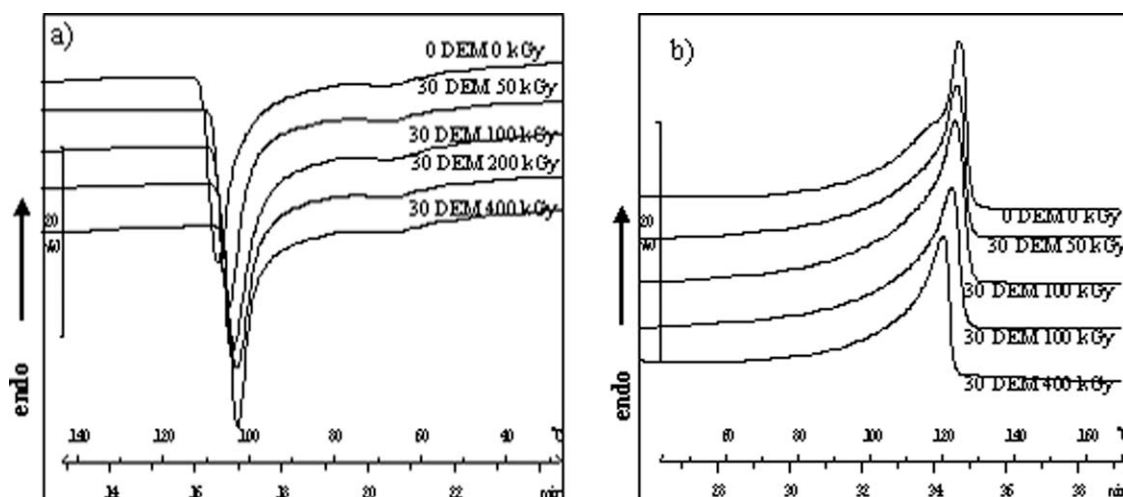
Through the analysis of the band at  $965\text{ cm}^{-1}$ , an increase in *trans*-vinyl unsaturations is observed. This coincides with the work by Bremmer and Rudin<sup>39</sup> and Swanda and Balke<sup>40</sup> who evaluated the increase in *trans*-vinyl unsaturations as a consequence of the secondary branching reactions due to the coupling of the allylic radical with other radicals. These unsaturations could also be the result of the scission of C—H bonds in secondary carbons, which are produced due to the effect of  $\gamma$  radiation. This activates  $\beta$  hydrogens and renders them more susceptible to the abstraction by another adjacent radical, thereby giving rise to unsaturations of the *cis* and *trans* types; with the latter being the most favored one in terms of its conformation.<sup>41</sup>

Furthermore, intermediary species in these reactions (allyl radicals) contribute to the formation of internal *cis* or *trans* unsaturations. Therefore, the number of *trans*-vinyl unsaturations ( $A_{965}\text{ cm}^{-1}/A_{1460}\text{ cm}^{-1}$ ) tends to increase. These effects are favored with the increase of the dose, independently of the DEM concentration, the presence of which seemingly reduces the unsaturation variations, in accordance with the competition of the insertion mechanism with collateral reactions.

In the case of the analysis of the thermal properties, Figure 8 shows crystallization exotherms and melting endotherms of the functionalized LLDPE, with peaks presenting a wide crystallization and

**TABLE II**  
Peak Area Ratios of Vinyl Unsaturations of LLDPE Irradiated at Different Doses and Grafted

	Peak area ratios corresponding to unsaturations $\times 10^3$	
	Terminal vinyls $909\text{ cm}^{-1}/1460\text{ cm}^{-1}$	<i>Trans</i> vinyls $965\text{ cm}^{-1}/1460\text{ cm}^{-1}$
0DEM_0kGy	8.08	1.08
0DEM_30kGy	5.95	1.32
0DEM_50kGy	4.96	2.44
0DEM_100kGy	5.44	3.72
0DEM_200kGy	6.11	5.85
0DEM_400kGy	7.16	10.43
30DEM_15kGy	6.02	2.67
30DEM_30kGy	6.78	3.13
30DEM_50kGy	6.52	3.73
5DEM_100kGy	6.81	4.02
15DEM_100kGy	6.07	5.38
30DEM_100kGy	6.05	5.93
30DEM_200kGy	6.35	8.62
30DEM_400kGy	7.62	18.67



**Figure 8** Normalized thermograms of LLDPE grafted with 30 % DEM at different doses: (a) Crystallization Exotherms; (b) Melting Endotherms.

melting temperature range, respectively, as can be observed. This characteristic is inherent to LLDPEs and reflects the heterogeneous structure of this polymer, which possesses short branching distributed over different intervals along the main chain.<sup>42</sup>

The slight displacement of the curves toward lower temperature values corresponds to the increase in the GD with the dose and also indicates that the presence of DEM interrupts the linear sequences, thereby leading to a decrease in the lamellar thickness, because this group is excluded from the crystalline structure.<sup>43</sup>

On the other hand, the bimodality observed in the LLDPE's melting endotherm is indicative of the presence of more than one crystalline structure, where the highest temperature peak corresponds to the molecules with a higher molecular weight, which proportionally possesses a lower number of branching, whereas the valley observed at lower temperatures is a result of the crystallization of molecules with a lower molecular weight and a higher content of branching.<sup>44</sup> It is also observed that in addition to the displacement of the melting peak toward lower temperatures, this bimodality disappears due to the change in the type of crystalline populations produced by the inclusion of DEM, the possible formation of branching and crosslinking.

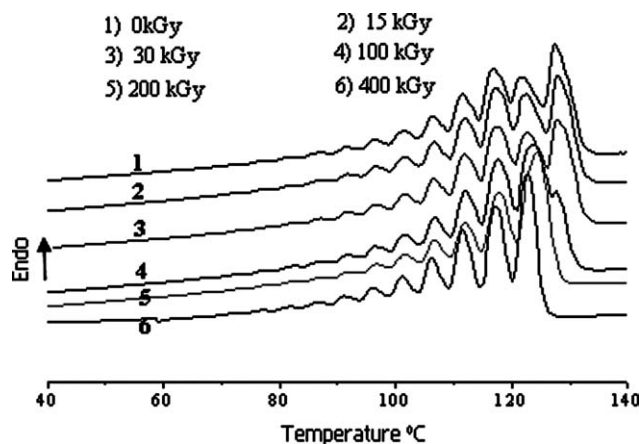
The changes in values of the thermal parameters shown in Table III are within the deviation resulting from the experimental error. Moreover, according to the thermograms, a trend to a decline in melting and crystallization temperatures is seemingly evident when the dose is increased. This change is more evident in the case of the crystallinity degree, which, as may be expected, is slightly lower, not only due to the presence of DEM, but also to branching and crosslinking due to the effect of the exposure to  $\gamma$ -rays.

To gather more information on the thermal behavior of functionalized polymers, they were evaluated by means of the SSA technique.<sup>27</sup> In these thermograms, the peak with the highest melting temperature corresponds to the thickest crystals produced by crystallization of the more linear molecules. This is mainly due to the crystallization of the chain segments that are capable of producing more stable crystals at a determined self-nucleation temperature; whereas the other chains form unstable crystals or remain in molten state, crystallizing during cooling to generate the successive peaks. In addition, further heating allows these crystals to thicken, due to the exclusion of defects and the internal reorganization of chains, which reduces free energy and allow more stable crystals to be created, thereby leading to an

**TABLE III**  
Crystallization Peak Temperature ( $T_c$ ), Melting Peak Temperature ( $T_m$ ) and Crystallinity Degree of LLDPE Irradiated At Different Doses (kGy) and Grafted with Different DEM Concentrations

Dose	DEM (wt. %)	$T_c$ ( $\pm 1^\circ\text{C}$ )	$T_m$ ( $\pm 1^\circ\text{C}$ )	Crystallinity (%)
0	0	107	124	46
50	0	106	124	44
	10	106	123	43
	15	105	124	44
	30	106	123	45
100	0	106	124	43
	10	106	122	44
	15	106	122	43
	30	105	123	44
200	0	106	123	44
	10	104	123	42
	15	104	123	43
	30	104	122	42
400	30	104	121	41

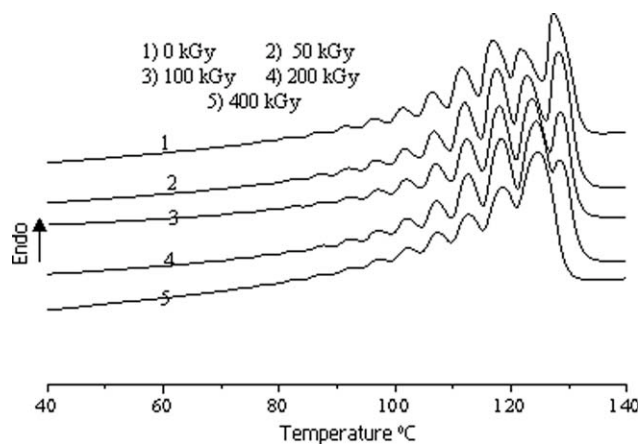




**Figure 9** Heating scans after SSA of LLDPE grafted with 30 % DEM at different doses.

increase in melting temperature. Furthermore, the application of this method makes it possible to obtain information concerning the likely location of units inserted into the polymer main chain.<sup>15</sup>

Figure 9 shows that the endotherm with the highest melting peak progressively decreases with the increase in the dose, until completely disappearing when 200 kGy are applied. At the same time, height and width of the remaining endotherms increase, especially those of the endotherm with the second highest melting temperature. This variation is much more evident when the percentage of the partial areas of each one of the endotherms is compared based on the dose (Table IV). According to the results reported,<sup>15</sup> this implies that DEM insertion and branching or crosslinking are capable of modifying crystalline populations in such a way that when the  $-\text{CH}_2-$  sequence is interrupted, imperfections are produced inside the chain that make it lose its linearity and thereby lead to a decrease in the melting temperature. A remarkable displacement of this endotherm toward a lower temperature value can also be observed when high doses are applied, thus



**Figure 10** Heating scans after SSA of LLDPE irradiated at different doses.

suggesting that DEM insertion and the formation of imperfections favor the reduction of the lamellar thickness.

The SSA final thermograms in the absence of DEM (Fig. 10) confirm the effect of the formation of new branching and crosslinking as a consequence of the coupling of radicals produced by  $\gamma$  radiation. When these thermograms are compared with those of the functionalized LLDPEs, it can be observed that the inclusion of DEM notably influences the decrease of the highest temperature endotherm, which not only presents a greater reduction in the partial area, but also disappears at lower doses than the one reported for polymers irradiated in the absence of DEM (Tables IV and V). The results provided by applying the SSA technique allow reaching an unequivocal conclusion: that the free radicals formed by  $\gamma$  radiation for the DEM insertion and main chain modifications are preferentially generated in the secondary carbons of the more regular  $-\text{CH}_2-$  sequences. Hence, modifications of the peaks melting at higher temperatures are the more noticeable.

**TABLE IV**  
Partial areas (%) and Melting Peak Temperatures of the Endotherms Obtained Through SSA of LLDPE Grafted with 30 % DEM as a Function of the Dose and the Self-Seeding Temperature ( $T_s$ )

$T_s$	Dose (kGy)									
	Area (%)					Melting peak temperature (°C)				
	0	30	100	200	400	0	30	100	200	400
127	26.5	21.4	10.3	0.0	0.0	127	128	128	-	-
122	19.5	20.2	27.0	38.4	25.0	122	123	124	124	123
117	19.6	20.4	22.0	22.5	20.7	117	118	118	118	118
112	14.1	14.4	15.4	14.6	16.0	112	112	112	112	112
107	8.2	8.2	10.1	10.1	12.0	106	107	107	107	106
102	5.2	5.7	6.2	7.1	7.5	101	102	102	102	101
97	3.8	3.7	4.4	4.3	6.2	96	97	97	97	96
92	2.0	1.7	2.9	3.0	4.9	92	92	92	92	91
87	0.8	0.9	1.8	1.4	3.0	87	87	87	87	87



**TABLE V**  
**Partial Areas (%) of the Endotherms Obtained Through SSA of LLDPE Irradiated at Different Doses as a Function of the Self-Seeding Temperature ( $T_s$ )**

$T_s$	Dose (kGy)				
	0	50	100	200	400
127	26.5	21.8	15.6	12.7	0.0
122	19.5	19.1	21.4	24.9	37.4
117	19.6	19.2	18.5	19.9	22.0
112	14.1	13.4	13.5	12.4	14.1
107	8.2	9.3	8.6	10.0	10.8
102	5.2	6.1	6.8	5.4	7.0
97	3.8	4.5	4.5	4.5	4.3
92	2.0	3.2	3.8	3.5	2.6
87	0.8	2.1	2.8	2.7	1.1

Thermogravimetric studies determined that all of the functionalized LLDPEs have a single-step decomposition, like the LLDPE, without appreciable differences being observed among the thermograms obtained. Table VI shows that degradation temperature remains almost constant and activation energy decreases as part of the effects produced by radiation, which is much lower in the case of functionalized polymers. Therefore, it can be inferred that this decrease is a consequence of the increase in crystalline imperfections, similarly to the presence of a higher proportion of internal unsaturations in the LLDPE (Table II). Furthermore, the higher the dose, the lower the decrease in the activation energy with respect to the unmodified LLDPE; this agrees with the fact that crosslinking provides a higher thermal stability. It is also evident that the presence of DEM results in a decrease of activation energy, when it competes with branching and crosslinking reactions for the consumption of radical species.

**TABLE VI**  
**Initial decomposition temperature ( $T_i$ ), Final decomposition temperature ( $T_f$ ), Activation Energy ( $E_a$ ) and reaction order ( $n$ ) in LLDPE irradiated in absence of DEM and grafted with 30 % DEM**

Sample	$T_i$ (°C) ± 1	$T_f$ (°C) ± 1	$E_a$ (KJ/mol)	Reaction order ( $n$ )
LLDPE 0DEM0_kGy	455	505	452	1
LLDPE 0DEM15_kGy	456	505	403	1
LLDPE 0DEM30_kGy	451	504	390	1
LLDPE 0DEM50_kGy	452	504	397	1
LLDPE 0DEM100_kGy	452	505	406	1
LLDPE 0DEM200_kGy	455	505	415	1
LLDPE 0DEM400_kGy	458	505	423	1
LLDPE 30DEM30_kGy	454	504	379	1
LLDPE 30DEM50_kGy	452	505	380	1
LLDPE 30DEM100_kGy	452	504	400	1
LLDPE 30DEM200_kGy	455	505	405	1
LLDPE 30DEM400_kGy	453	505	408	1

## CONCLUSIONS

The results confirmed that  $\gamma$  radiation can be used for the formation of free radicals and LLDPE functionalization. The increase in the absorbed dose favors a higher formation of radical species, thereby obtaining a higher GD. The effects of DEM concentration are only perceptible when doses higher than 50 kGy are used. Independently of the DEM concentration used, efficiency increases with a higher dose. For a concentration of 30% DEM, when the highest dose (400 kGy) is applied, a maximum functionalization degree of 0.44% molar is reached for the polyethylene under study (LLDPE).

In addition to the functionalization process, the exposure to  $\gamma$ -rays brings about changes in the polyethylene structure, due to the secondary reactions in which radical species are also involved. The use of  $\gamma$  radiation modifies the structural and physical characteristics of the functionalized polyethylene with respect to the unmodified one, because, depending on the dose, the effects of  $\gamma$ -rays can lead to crosslinking of materials with decreased flowability.

The effects of  $\gamma$  radiation on the molecular structure and molecular weight distribution are mitigated as a result of the presence of DEM, due to the competition with the chain scission, branching and crosslinking reactions, for the consumption of the free radicals.

The results provided by applying the SSA technique allow reaching an unequivocal conclusion: that the free radicals formed by  $\gamma$  radiation for the DEM insertion and main chain modifications are preferentially generated in the secondary carbons of the more regular  $-\text{CH}_2-$  sequences.

## References

- De Vito, G.; Lanceta, G.; Maglio, G.; Malinconico, M.; Musto, P. *Polym Sci Polym Chem Ed* 1984, 22, 1335.
- Liu, N.; Baker, W.; Russell, K. *J Appl Polym Sci* 1990, 41, 2285.
- Van der Wal, D. J.; Janssen, L. P. B. M. *SPE ANTEC Tech Pap* 1994, 2, 1440.
- Simmons, A.; Baker, W. *Polym Eng Sci* 1989; 29, 1117.
- Rosales, C.; Perera, R.; Ichazo, M. *J Appl Polym Sci* 1998, 70, 161.
- Rosales, C.; Márquez, L.; González, J.; Perera, R. *Polym Eng Sci* 1996, 36, 2247.
- Gaylord, N.; Metha, R. *J Polym Sci A Polym Chem* 1988, 26, 1189.
- Gaylord, N.; Metha, R.; Mohan, D.; Kumar, V. *J Appl Polym Sci* 1992, 41, 1941.
- Perera, R.; Albano, C.; Silva, P.; Rosales, C. *Main-Chain Modification as a Result of Polyolefin Functionalization by Different Techniques*, in *Advances in Chemistry Research*; Taylor, J. C., Ed.; Nova Publishers, New York, 2010; Vol. 3.
- Ganzelved, K.; Janssen, L. *Poly Eng Sci* 1992, 32, 467.
- Michelena, J.; Avalos, F.; Collar, E.; Taranco, J.; Laguna, O. *Nuevos Materiales Polímeros'93*, Segovia, Spain 7 (1993)
- Benedetti, E.; Gallechi, F.; D'Alessio, A.; Ruggeri, G.; Aglietto, M.; Pracella, M.; Ciardelli, F. *Makromol Symp* 1989, 23, 265.

13. Machado, A.; Covas, J.; Van Duin M. *Polymer* 2001, 42, 3649.
14. Aglietto, M.; Bertani, R.; Ruggeri, G.; Segre A. *Macromolecules* 1990, 23, 1928.
15. Marquéz, L.; Rivero, I.; Muller A. *Macromol Chem Phys* 1999, 200, 330.
16. Villarreal, N.; Pastor, J.; Perera, R.; Rosales, C.; Merino J. *Macromol Chem Phys* 2002, 203, 238.
17. Jois, Y. H. R.; Bronk, J. M. *Polymer* 1996, 37, 4345.
18. Heinen, W.; Van Duin, M.; Rosenmöller, C. H.; Wenzel, C.; de Groot, H. J. M.; Lugtenburig, J. *SPE ANTEC Tech Pap* 1997, 2, 2017.
19. Aglietto, M.; Bertani, R.; Ruggeri, G.; Ciardelli, F. *Makromol Chem* 1992, 193, 179.
20. El-Sawy, N. *Polym Intersci* 2004, 53, 212.
21. Charlesby, A. *Radiation Processing of Polymers. Progress in Rubber and Plastics Technology*; Interscience Publishers: London, 1985, Vol. 1, p 2.
22. Bard, Y.; Ali, Z.; Zahran, A.; Khafagy R. *Polym Int* 2000, 49, 1555.
23. Hawkins, W. *Polymer Degradation and Stabilization*; Springer Verlag, UK, 1984.
24. Chapiro, A. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems, High Polymers*; Vol. XV, Interscience Publishers: London, 1962.
25. Parkinson, W. *Radiation-Resistant Polymers*, 2nd ed.; Mark, H., Bikales, N., Overberger, C., Menges, J., Eds.; *Encyclopaedia of Polymer Science & Engineering*; Wiley: New York, 1987, Vol. 13, pp 667–705.
26. Russell, K. E. *Prog Polym Sci* 2002, 27, 1007.
27. Muller, A. J.; Hernandez, Z. H.; Arnal, M. L.; Sánchez, J. J. *Polym Bull* 1997 39, 465.
28. Hsi-Jen, C.; Kuan-Min, L.; Yeh-Chin L. *J Chem Eng Japan* 2004, 37, 1172.
29. Albano, C.; Perera, R.; Silva, P.; Sánchez Y. *Polym Bull* 2003, 51, 135.
30. Kusumoto, N.; Yamamoto, T.; Takayanagi, M. *J Polym Sci* 1971, A-2(9), 1173.
31. Dole, M. *The Radiation Chemistry of Macromolecules*; Academic Press: New York, 1972, Vols. I–II.
32. Miwa, Y.; Yamamoto, K.; Sakaguchi, M.; Shimada S. *Macromolecules* 2001, 34, 2089.
33. Bucio, E.; Cedillo, G.; Burillo, G.; Ogawa T. *Polym Bull* 2001, 46, 115.
34. Singh, S. K.; Tambe, S. P.; Samui, A. B.; Kumar, D. *J Appl Polym Sci* 2004, 93, 2802.
35. Kumar, S.; Pandya M. *J Appl Polym Sci* 1997, 64, 823.
36. Vilaplana, F.; Morera-Esrich, V.; Hierro-Navarro, P.; Monrabal, B.; Ribes- Greus A. *J Appl Polym Sci* 2004, 94, 1803.
37. Lachtermacher, M.; Rudin A. *J Appl Polym Sci* 1995, 58, 2433.
38. Lachtermacher, M.; Rudin A. *J Appl Polym Sci* 1996, 59, 1213.
39. Bremmer, T.; Rudin, A. *Plast Rubb Proc Appl* 1990, 13, 61.
40. Swanda, D.; Balke, S. T. *Polym Eng Sci* 1993, 33, 455.
41. Smedberg, A.; Hjertberg, T.; Gustafsson B. *Polymer* 1997, 38, 4127.
42. Kim, Y. S.; Chung, C. I.; Lai, S. Y.; Hyun, H. S. *J Appl Polym Sci* 1996, 59, 125.
43. Wang, Y.; Ji, D.; Yang, C.; Zhang, H.; Qin, C.; Huang B. *J Appl Polym Sci* 1994, 52, 1411.
44. Kim, M.; Phillips, P. J. *J Appl Polym Sci* 1997, 66, 809.

# Poly(lactic acid)/Low-Density Polyethylene Blends and Its Nanocomposites Based on Sepiolite

K. Nuñez,<sup>1,2</sup> C. Rosales,<sup>1</sup> R. Perera,<sup>1,2</sup> N. Villarreal,<sup>3</sup> J.M. Pastor<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Mecánica, Universidad Simón Bolívar, Apdo 89000, Caracas 1081, Venezuela

<sup>2</sup> Departamento de Física de la Materia Condensada E.I.I. Universidad de Valladolid, Paseo del Cauce 59. 47011, Valladolid, Spain

<sup>3</sup> CIDAUT, Foundation for Research and Development in Transport and Energy, Parque Tecnológico de Boecillo 47151, Valladolid, Spain

**Poly(lactic acid) (PLA) nanocomposite ternary blends based on unmodified sepiolite were prepared by melt blending using a corotating twin-screw extruder. Two grafted polymers were used as compatibilizer agents, in an effort to increase the PLA tensile toughness. The influence of incorporating a low-cost commodity low-density polyethylene, as dispersed phase to the composites on thermal degradation, and rheological and tensile properties was studied. The morphology of the blends and composites was determined through transmission and scanning electron microscopy techniques. Results showed that the compatibilized blends prepared without clay have higher thermal degradation susceptibility and tensile toughness than those prepared with sepiolite and significant changes in complex viscosity and melt elasticity values were observed between them. The nanocomposite blends exhibited similar thermal degradation, lower tensile strength, and Young's modulus values and increased elongation at break and tensile toughness, complex viscosity, and storage modulus compared with those of the nanocomposite of PLA. These results are related to the clay dispersion, to the type of morphology of the different blends, to the localization of the sepiolite in the different phases, the thermomechanical degradation of the PLA matrix phase during melt blending and the grafting degree of the compatibilizers used. POLYM. ENG. SCI., 52:988–1004, 2012. © 2011 Society of Plastics Engineers**

## INTRODUCTION

Poly(lactic acid) (PLA) is a biodegradable aliphatic polyester, with poor thermal stability in its processing, and low tensile ductility [1]. The combination of requirements, mechanical properties and thermomechanical degradation in the processing, leads to the development of polyblends with PLA and other thermoplastics such as poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) and different types of polyethylenes (PEs) [2–5]. In the literature, various methods to modify PLA such as the copolymerization of the lactide with other monomers have been reported [6, 7]. However, blending PLA with immiscible or miscible polymers is a more practical and economical way of toughening it [2–5, 8–12]. Blending PLA with low-cost commodity PEs as dispersed phase could be an alternative to find the desired requirements for different applications, although immiscible blends with less biodegradability character and poor barrier properties to oxygen (O<sub>2</sub>) and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) will result. It is now well established that the phase morphology of immiscible polymer blends can be controlled by addition or in situ formation of compatibilizers, which can act as interfacial agents [13, 14].

To cope with the problem of immiscibility, compatibilizing agents such as copolymers containing segments miscible with the blend components [4, 15, 16], or polymers with reactive groups that can link the matrix with the dispersed phase via covalent bonds formed in situ during the melt-blending process, are used. They both reduce the interfacial tension between the immiscible phases [17, 18]. Considering the poor thermal stability of PLA during melt processing, the nanocomposite technology is also a beneficial alternative to the design of these blends. Additionally, extensive dispersion of the layered clay could improve their barrier properties to O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, and increase their thermal stability and tensile modulus [19, 20]. On the other hand, some immiscible blends of

Correspondence to: K. Nuñez; e-mail: karnun@cidaut.es

Contract grant sponsor: Simón Bolívar University; contract grant number: Grupo G-014.

Contract grant sponsor: Ministerio de Educación y Ciencia/Spain; contract grant number: MAT2008-06379.

Contract grant sponsor: Junta de Castilla y León; contract grant number: GIE 104.

DOI 10.1002/pen.22168

Published online in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

© 2011 Society of Plastics Engineers

TABLE 1. Characteristics of the neat polymers: density ( $\rho$ ), melt flow index (MFI), and grafting degree (GD).

Material	Commercial name	Supplier	$\rho^a$ (g/cm <sup>3</sup> )	MFI <sup>b</sup> (°C/min)	GD <sup>a</sup> (wt%)
PLA	PLA 2002D	Cargill-Dow	1.24	10	—
PE1	PEBD 0240	Polinter	0.92	2.4	—
PE2-g-MA	Fusabond EMB 206D	Du Pont	0.96	4.0	0.2
SEBS-g-MA	Kraton FG-1901	Kraton Polymers	0.91	1.5	1.6

<sup>a</sup> Reported by suppliers.

<sup>b</sup> Determined according to ASTM D-1238 (Condition E).

clay nanocomposites show lower dispersed particles sizes than similar blends without the nanofiller and compatibilizing agents. Among the different mechanisms of compatibilization in those blends, a high viscosity of the nanocomposites and/or the migration of the clay through the blend interface where a solid barrier is formed that inhibits or prevents the coalescence of the dispersed polymer drops are noteworthy [21]. Moreover, the material parameters that must be controlled and which can have a profound influence on the nature and properties of the final nanocomposite blends include the type of clay and clay pretreatment, the selection of the blend components, and the way in which the polymers are incorporated into the nanocomposite.

Most of the literature regarding PLA nanocomposites (nPLA) is devoted to lamellar-layered silicates [19, 20, 22, 23]. In several works [23, 24], the neat polymers compounded with sepiolite are considered to be a nanocomposite because of the excellent distribution of the unmodified inorganic filler in its finest elemental units, even at concentrations as high as 5 wt%, and due to the absence of particle aggregations. Although there are few studies concerning nPLAs based on sepiolite, a high level of reinforcement was found in this nanocomposite [23]. In that sense, the factors that influence or determine the sepiolite dispersion in blends of PLA with polyolefins have been less investigated.

This article focuses on the study of the effectiveness of two grafted polymers as tensile toughening materials in ternary blends with PLA as matrix phase, low-density PE as dispersed phase, and sepiolite clay as filler. A styrene/ethylene-butylene/styrene rubber and a linear PE grafted with maleic anhydride (MA) were used as compatibilizing agents. The morphology of materials was evaluated in terms of transmission and scanning electron microscopy (TEM and SEM), and thermogravimetric analysis (TGA) and rheological and tensile properties determinations were also made. Blends without the clay were also evaluated for comparison purposes.

## EXPERIMENTAL

### Materials

A PLA and a low-density PE (PE1) were used as the continuous and dispersed phases in the blends, respec-

tively. Additionally, nanocomposite blends with sepiolite were prepared. Two commercial polymers functionalized with MA, a styrene/ethylene-butylene/styrene rubber (SEBS-g-MA), and a grafted PE (PE2-g-MA) were used as compatibilizer agents in the ternary blends with PLA. The clay used for the preparation of the nPLA blends was a commercial sepiolite (Pangel HV CDT-11) supplied by Tolsa. The characteristics of the neat polymers are reported in Table 1.

### Preparation of the nPLA and Blends

The nPLA and blends were prepared in a Berstorff (ECS-2E25) corotating intermeshing twin-screw extruder at 210°C (die temperature) and 100 rpm. In the nPLAs preparation, all blend components were fed through the first port of the extruder and the sepiolite through the second port. The solid materials (pellets of polymers) were fed to the extruder by a solid feeder, and the extrudates were cooled in a water bath and pelletized afterward. The effective content of sepiolite in the nanocomposite blends was determined by ash residue at 900°C (see Table 2). The test specimens for determining the properties were compression molded for 2.5 min at 200°C. The PLA and its nanocomposites and blends were dried in a vacuum oven at 50°C for 24 h before mixing and testing. The sepiolite clay was also dried before mixing at 100°C for 4 h. In the residence time experiment, the neat PLA was starved-fed into the extruder by a solid feeder at 3.18 k/h of mass flow rate and 100 rpm. Once the steady state was reached, the mass flow rate of the polymer and the temperature at the die were measured. A yellow pigment was used as the tracer and added as a pulse just after the solid feeder and the mean residence time was obtained in a visual way at the maximum concentration of the pigment. The blends and composites prepared are shown in Table 2.

### Characterization

The melting and crystallization behaviors of the neat polymers and the nPLA were determined by differential scanning calorimetry (DSC) using a Mettler Toledo DCS 821/400. 10 mg of the samples were heated to 280°C,

TABLE 2. Blends and compositions.

Blend	Content of PLA (wt%)	Content of PE1 (wt%)	Type of compatibilizer and content (wt%)	Effective content of sepiolite (wt%)
PLAPE1 1	80	17	PE2-g-MA (3)	—
PLAPE1 2	60	34	PE2-g-M A (6)	—
PLAPE1 S	80	17	SEBS-g-MA (3)	—
nPLA	95	—	—	4.6
nPLAPE1 1	75	17	PE2-g-MA (3)	4.7
nPLAPE1 2	55	34	PE2-g-MA (6)	4.0
nPLAPE1 S	75	17	SEBS-g-MA (3)	5.5



held for 5 min at this temperature, then cooled to  $-20^{\circ}\text{C}$ , and heated again to  $280^{\circ}\text{C}$ , at constant rates of  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . In all cases, second heating scans were used for analysis. Additionally, the neat polymers, the nPLA, and the blends were subjected to oscillatory shear in a Haake RS-600 Rheometer over a frequency range of 1–100 rad/s at  $200^{\circ}\text{C}$ . Isothermal time scans were also performed for up to 30 min at a fixed strain, at a temperature of  $200^{\circ}\text{C}$  and frequencies of 3.14 and 6.28 rad/s for the neat PLA and 0.5 rad/s for the PLA blends, nPLA and its blends because of the thermo-oxidative degradation of the PLA with time at high temperatures. The PLA and its blends were dried before each testing. As well, the intrinsic viscosities  $[\eta]$  of the neat PLA and PLA processed under the same conditions of the blends were measured using an Ubbelohde viscometer at  $25^{\circ}\text{C}$  in chloroform. The viscosity molecular weights ( $M_v$ ) of both materials were calculated according to the Mark–Houwink equation [25]. Melt flow index values (MFI) were measured using a Davenport melt flow indexer according to ASTM D-1238 Standard Procedure at  $190^{\circ}\text{C}$  and 2.16 kg of load (condition E) for neat materials.

In order to analyze the morphology of the obtained materials, samples of the nPLA and its blends were observed through TEM, using a JEOL JEM 2000FX Electron Microscope, with an acceleration voltage of 200 kV. The specimens were prepared by ultramicrotomy (Ultracut S from Leica), and some samples were exposed to osmium tetroxide ( $\text{OsO}_4$ ). On the other hand, the surface of cryogenically fractured specimens was observed by SEM in a Hitachi S-4700 Electron Microscope with 20 kV of accelerating voltage, after gold coating. In addition, TGA was carried out using a thermal analyzer Mettler Toledo TGA851 at  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  from 50 to  $900^{\circ}\text{C}$  under nitrogen flow. The thermal degradation temperatures taken into account were the temperature at 5% of weight loss (T5%) and the temperature of maximum weight loss rate ( $T_{\text{max}}$ ).

### Tensile Properties

The tensile tests were performed using a Lloyd instrument at a crosshead speed of 1 mm/min. at room temperature according to ASTM D-638 Standard Procedure. The test specimens for determining the tensile properties were compression-molded for 2.5 min at  $200^{\circ}\text{C}$ . The PLA, its nanocomposites, and blends were dried in a vacuum oven at  $50^{\circ}\text{C}$  for 24 h before testing.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Isothermal Degradation

PLA undergoes severe thermal degradation at its processing temperatures. In order to study this degradation, isothermal time scans were performed in oscillatory shear

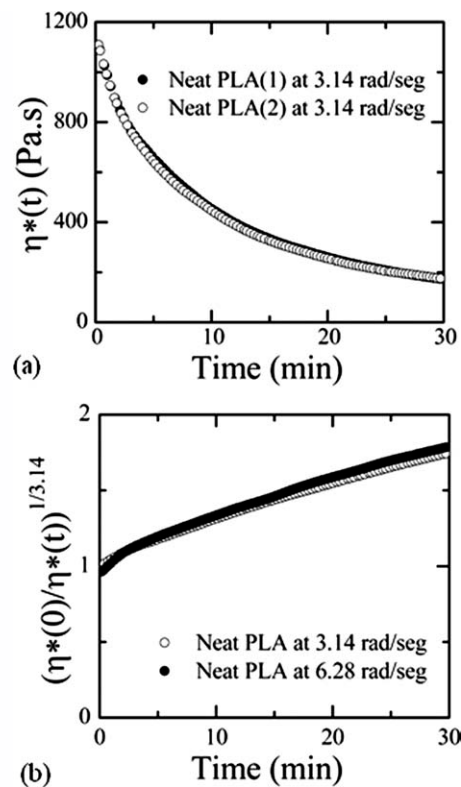


FIG. 1. (a):  $\eta^*(t)$  as a function of time at 3.14 rad/s and  $200^{\circ}\text{C}$ , and (b):  $(\eta^*(0)/\eta^*(t))^{1/3.4}$  as a function of time of the neat PLA at  $200^{\circ}\text{C}$  and 3.14 and 6.28 rad/s of frequencies.

flow for up to 30 min at a fixed strain, at a temperature of  $200^{\circ}\text{C}$  and frequencies of 3.14 and 6.28 rad/s.

The strong decrease of molecular weight due to the thermal degradation of PLA can be attributed to hydrolytic, radical degradation, and/or to residual catalyst that can promote transesterification reactions during processing at high temperatures [26]. Pillin et al. [27] proposed that the thermal degradation of PLA was mainly due to free radical degradation and not by hydrolysis, where residual catalysts are probably involved in the catalytic production of free radicals. A reduction in viscosity with time is obtained when the weight-average molecular weight decrease in the thermal-oxidative degradation of PLA (see Fig. 1a).

According to the model of thermal degradation in a random chain scission mechanism for PLA presented by Liu et al. [28], the influence of time in its PLA molecular weight can be described according to the following expression:

$$M(0)/M(t) - 1 = M_0 K_x t / W, \quad (1)$$

where  $W$  is the molecular weight of the polymer repeating unit,  $K_x$  is the thermal degradation rate, and  $M(0)$  and  $M(t)$  are the molecular weights of the PLA at zero time and  $t$ , respectively. On the other hand, the influence of the weight-average molecular weight ( $M_w$ ) in the

TABLE 3. Dynamic rheological parameters at zero time and 200°C: storage modulus ( $G'(0)$ ), loss modulus ( $G''(0)$ ), and complex viscosity ( $\eta^*(0)$ ).

Material	$G'(0)$ (Pa)	$G''(0)$ (Pa)	$\eta^*(0)$ (Pa s)	$\eta^*(0)$ (Pa s) from thermal degradation model
PLA at 3.14 rad/s	263	3592	1147	1148
PLA at 6.28 rad/s	870	7178	1151	1140
PLAPE1 1 at 0.5 rad/s	84	362	743	—
PLAPE1 2 at 0.5 rad/s	—	359	725	—
PLAPE1 S at 0.5 rad/s	17	72	148	—
nPLA at 0.5 rad/s	218 ± 17	728 ± 75	1520 ± 130	—
nPLAPE1 1 at 0.5 rad/s	965 ± 89	936 ± 32	2693 ± 320	—
nPLAPE1 2 at 0.5 rad/s	1923 ± 71	2423 ± 94	6191 ± 115	—
nPLAPE1 S at 0.5 rad/s	1351 ± 230	1066 ± 174	3442 ± 102	—

Newtonian viscosity ( $\eta_0$ ) for linear homopolymers is well known [29]:

$$\eta_0 = A M_w^b, \quad (2)$$

where  $A$  and  $b$  are constants at isothermal conditions, and the  $b$  value is about 3.4–3.5. Combining *Eqs. 1* and *2*, the complex viscosity ( $\eta^*(t)$ ), at time  $t$  can be expressed as a function of time:

$$(\eta^*(t))^{-1/b} = (\eta^*(0))^{-1/b} + M_0 K_x (\eta^*(0))^{-1/b} t/W \quad (3)$$

The good linearity (regression coefficient of 0.997) of the  $(\eta^*(t))^{1/b}$  versus time curves at short time values (before 150 s) for the PLA at 3.14 rad/s of frequency showed that the kinetics of the PLA isothermal degradation reactions was mainly a random chain splitting process and the complex viscosity at zero time ( $\eta^*(0)$ ) can be determined by the intercept of this linear relationship. In a similar way, the viscosity value at 200°C, 6.28 rad/s of frequency and zero time was calculated. These values are shown in Table 3. Regarding the relationships between the viscosities as a function of time, the expression  $(\eta^*(0)/\eta^*(t))^{1/b}$  as a function of time at 3.14 and 6.28 rad/s of frequencies and 200°C are presented in Fig. 1b. This curve was practically independent of the frequency at times lower than 15 min, and two stages of PLA thermal degradation were obtained where a linear relationship is obtained at the first stage process from 0 to 150 s. Similar results were found by Liu et al. [28] in the PLA thermal degradation under isothermal conditions. Nonetheless, no correction was made to eventual degradation of the polymer during the specimen preparation (compression molded at 200°C) or by differences in the moisture content prior to measurement.

On the other hand, the influence of time in the complex viscosity curves for PLA blends nPLA and its blends at a frequency of 0.5 rad/s can be observed in Fig. 2a. In PLA blends without clay there is thermal degradation of the PLA matrix during its processing and thus the viscosity of the blend should decrease. In order to calculate the loss modulus ( $G''(0)$ ) and the complex viscosity ( $\eta^*(0)$ ) at

zero time and a frequency of 0.5 rad/s for the PLA and its blends without clay after processing, the data obtained between the time limits of 0–30 min were fitted to high-order polynomial equations. High regression coefficients (0.999) were obtained in these high-order polynomial expressions with a reduction in the loss modulus ( $G''$ ), in the storage modulus ( $G'$ ), and in the complex viscosity ( $\eta^*$ ) with time for the PLA and its blends without clay where the dynamic rheological parameters found at zero time are shown in Table 3. The complex viscosity at zero time ( $\eta^*(0)$ ) was calculated by the following expression:

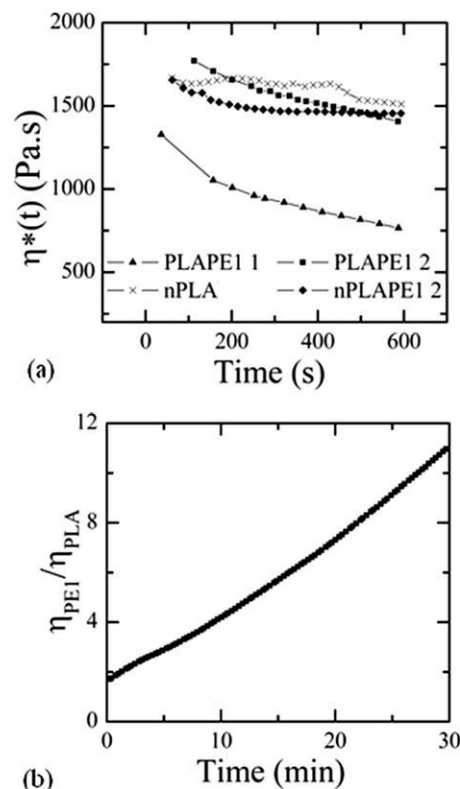


FIG. 2. (a): Complex viscosity ( $\eta^*$ ) as a function of time of the blends without sepiolite and the PLA nanocomposite (nPLA), and (b): Viscosity ratio of the blend components ( $\eta_{PE1}/\eta_{PLA}$ ) as a function of time at 200°C and 3.14 rad/s of frequency.

TABLE 4. Thermal properties of the blend components: glass transition temperature ( $T_g$ ), melting peak temperature ( $T_m$ ), melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ), and melting temperature range  $\Delta T$ .

Material	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\Delta T$ (°C)
PLA	64	153	1.4	145–170
nPLA	64	155	11.9	145–170
PE1	—	113	100	50–131
PE2- <i>g</i> -MA	—	127	123	50–147

$$\eta^*(0) = ((G'^2(0) + G''^2(0))^{0.5})/\omega, \quad (4)$$

where  $\omega$  is the frequency, and  $G'(0)$  and  $G''(0)$  are the storage and loss moduli at zero time, respectively.

No significant changes in the complex viscosity with time for the nPLA and its blends can be observed in Fig. 2a. This increase in the thermo-oxidative stability of the nanocomposites at 200°C could be attributed to the physical barrier to  $O_2$  by the well dispersed sepiolite in these materials, as it will be seen later, and to the interactions between the hydroxyl groups of the sepiolite clay and the carbonyl groups of the different compatibilizer agents used in the blends preparation that provided a barrier effect to the PLA reactive groups in its thermal degradation. Zhou and Xanthos [30] obtained that the PLA degraded 41.2% on melt processing compared with the neat PLA. However, the addition of MMT- $Na^+$  or the organomodified clay limited this degradation to only 22.1 or 19.6%, respectively.

In order to obtain the viscosity and storage modulus values at a frequency of 0.5 rad/s for those samples, an average of the values at each time was calculated in the evaluated time range. The parameters from dynamical rheological analysis at a frequency of 0.5 rad/s for the nPLA and its blends are presented in Table 3. The viscosity values of the PLA obtained by the thermal degradation model and that for the high-order polynomial equations at 3.14 and 6.28 rad/s of frequencies are very similar. In addition, PE1 showed a high thermal stability at 0.5 rad/s of frequency and 200°C. The viscosity ratios of the blend components ( $\eta_{PE1}/\eta_{PLA}$ ) at 200°C and 3.14 rad/s of frequency as a function of time are presented in Fig. 2b. An increase of these viscosity ratios was obtained as a function of time due to the low thermal stability of PLA at 200°C and low frequencies.

#### Thermal Properties (DSC) and Dynamic Rheological Behavior of the Blend Components

The thermal properties of the blend components are reported in Table 4 and the second heating DSC scans of neat PLA and its nanocomposite (nPLA) are shown in Fig. 3. The thermal properties of the low-density PE (PE1) and the grafted PE (PE2-*g*-MA) are attributed to their molecular characteristics. The PE1 is a PE with long-chain branching and as a consequence it has lower

melting peak temperature and crystallinity degree than those of the other types of PEs like the PE2-*g*-MA sample. On the other hand, neat PLA has a low crystallization rate because of its rigid backbone and the presence of sepiolite does not affect the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the PLA matrix, which occurs at  $\sim 64^\circ\text{C}$ . A weak crystallization exotherm was detected followed by a melting endotherm (melting enthalpy of 1.7 J/g) at 153°C. However, a broad cold crystallization (exothermic peak at 124°C) and an increase in the melting enthalpy were observed when sepiolite was added to PLA. A melting endotherm at 155°C with a melting enthalpy of 11.9 J/g was found. We assume that the high dispersion of sepiolite increased the nucleation density for the crystallization of PLA as has been previously reported by Fukushima et al. [23]. Similar results were obtained by Tartaglione et al. [31] in their nanocomposites of polypropylene (PP) and poly(butylene terephthalate) (PBT) with sepiolite. Nonetheless, little influence on the crystallinity degree of polyamide-6 (PA-6) nanocomposites with sepiolite was found by Xie et al. [24] and Bilotti et al. [32].

Moreover, an exothermic peak at 124°C (cold crystallization) and higher melting enthalpy with an endothermic peak at 153°C in the second heating scans was obtained by Signore et al. [8] in their PLA samples processed at 200°C. The exothermic peak was attributed to the reorganization of amorphous domains into crystalline ones, on account of the increased macromolecular flexibility and mobility on increasing temperature due to the reduction of the neat PLA molecular weight during its processing. Similar results were reported by Fukushima et al. [23]. From the DSC results found here, the hydrolysis of the nPLA based on sepiolite and consequent reduction of neat PLA molecular weight during its processing can not be rejected. The sepiolite clay is a hydrophilic material that can absorb moisture during the nPLA preparation by extrusion. Nevertheless, thermomechanical degradation of the nPLA was lower than that of neat PLA in the rheological test under isothermal conditions at 200°C, as it was said before.

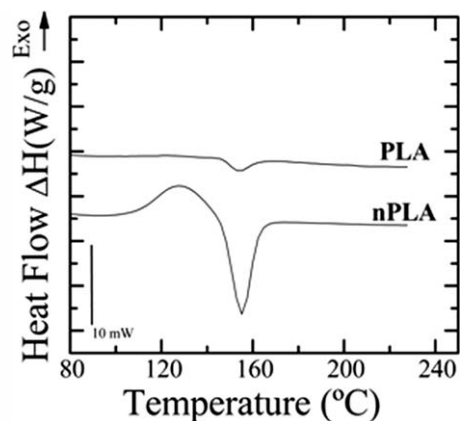


FIG. 3. Melting endotherms of PLA and nPLA.

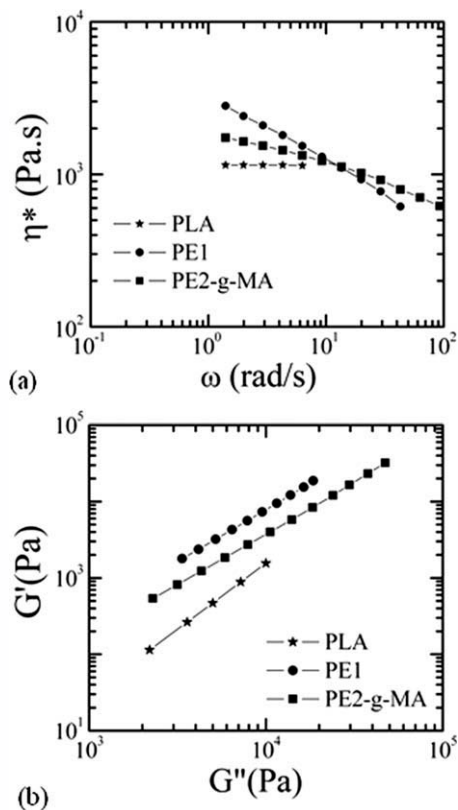


FIG. 4. Dynamic rheometry of the blend components at 200°C; (a): Complex viscosity ( $\eta^*$ ) as a function of frequency ( $\omega$ ), and (b): Storage modulus ( $G'$ ) as a function of loss modulus ( $G''$ ).

The complex viscosity ( $\eta^*$ ) as a function of frequency and the storage modulus ( $G'$ ) as a function of the loss modulus ( $G''$ ) of the neat materials at 200°C are presented in Fig. 4. The viscosities of the neat low-density PE (PE1) and the grafted PE (PE2-g-MA) decreased as the frequency increased, indicating a pseudoplastic behavior (Fig. 4a). Neat PLA shows a characteristic homopolymer-like terminal flow behavior, expressed by the Newtonian behavior and the power law  $G' \propto G''^2$  (i.e., terminal zone slope is about 2) at 200°C. The complex viscosities at 200°C presented in Table 3 for the neat PLA without thermomechanical degradation are practically the same at 3.14 and 6.28 rad/s of frequencies. The lower shear thinning characters, viscosities, and storage moduli of neat PLA (without thermomechanical degradation) may be in agreement with its molecular characteristics (weight-average molecular weight and molecular weight distribution) [1, 8].

The relationship between  $G'$  and  $G''$  does not depend on the molecular weight, temperature, and blend composition (in homopolymers with narrow molecular weight distribution and in miscible blends) [29, 33]. These types of plots reflect the elasticity contribution of each individual component in miscible blends, and long-chain branching content or molecular weight distribution in homopolymers (Fig. 4b). Han and Jhon [33] have shown that in the terminal region (low frequencies) of linear, flexible, and

entangled monodispersed homopolymers the following expression is:

$$\log G' = 2 \log G'' + \log(6M_e/5\rho T), \quad (5)$$

where  $M_e$  is the entanglement molecular weight,  $T$  is the absolute temperature, and  $\rho$  is the density of the material, indicating that plots of  $\log G'$  versus  $\log G''$  are independent of molecular weights and very weakly dependent on temperature for entangled monodispersed homopolymers. On the contrary, this plot is very sensitive to the polymer molecular weight distribution in high-density PEs and to the presence of long-chain branching in low-density PEs. The higher storage modulus of PE1 at constant loss modulus (Fig. 4b) than that of PE2-g-MA could be attributed to the presence of long-chain branching content in the former and its wide molecular weight distribution. It has long been recognized that the degree of long-chain branching influences both the viscous and the elastic behavior of low-density PEs [29].

#### Blend Morphology by SEM and TEM

The dispersion of the minority phase in immiscible blends during melt blending involves the stretching of drop-like particles until fibers are drawn, followed by the rupture of these filaments in order to form smaller drops. The affine deformation of large drops indeed occurs if the shear stress of the matrix apparently dominates the interfacial stress completely when the drop is subjected to the flow. The coalescence of these drops would, in turn, create larger ones. The balance of these processes determines the final particle size, which is controlled by the viscosity of the components (the viscosity ratio), the melt elasticity, shear stresses and rates in the matrix, the mobility of the interface, and the interfacial tension, because a lower tension promotes the stretching of even smaller drops producing a very fine morphology. Furthermore, the time for breakup is determined by the viscosity ratio of the blend components. In immiscible blends, the lower interfacial tension is the result of the chemical reactions forming copolymers at the matrix/dispersed phase interface. Because of the presence of these copolymers, the coalescence rate decreases since they immobilize the interface, reducing the final particle sizes of the dispersed phase. Thus, the use of compatibilizing agents reduces the interfacial tension and improves the adhesion in polyblends without clay, affecting their final properties [13, 14].

The thermomechanical degradation of the PLA presented before (Figs. 1 and 2) was made in the dynamic rheometer under isothermal conditions at low frequencies. Nevertheless, the PLA thermomechanical degradation in the extruder must be different, because the processing conditions are nonisothermal and very different shear rates can be found in each element of the screw configuration. Therefore, hydrolysis reactions of the PLA matrix could be occurred because of the PLA moisture



absorption in the extrusion process, although the PLA and blends were dried before blending. A reduction of 40% in intrinsic viscosity of the PLA processed under the same extrusion conditions of the blends preparation (117 s of mean residence time at 3.18 k/h of mass flow rate and 100 rpm) compared with that of neat PLA was obtained. Thus, its viscosity molecular weight ( $M_v$ ) decreased 49%. Without thermomechanical degradation of PLA in the extrusion process, the viscosity ratio of the blend components ( $\eta_{PE1}/\eta_{PLA}$ ) is about 1 at 200°C and 10 s<sup>-1</sup> of shear rate. However, at higher shear rates (kneading elements in the extruder), this viscosity ratio must be lower than 1 at 200°C because of the higher pseudoplastic character of the dispersed phase (PE1) than that of PLA (see Fig. 4). Nonetheless, the reduction of the PLA viscosity by thermomechanical degradation and/or hydrolysis reactions in the extruder should increase this viscosity ratio. The influence of processing conditions during melt extrusion on the degradation of PLA has been already investigated [8, 27, 28, 34]. This degradation is influenced by the temperature, residence time in the extruder (screw rotation speed and mass flow rate), and the moisture content. Taubner and Shishoo [34] found a reduction in shear viscosity of about 50% at 210°C and 120 rpm for the samples conditioned at 65% of relative humidity (RH) prior to measurements.

In polymer blends research, the drop breakup phenomenon has been studied extensively, but the effect of the thermomechanical degradation (chain scission reactions) of the continuous phase (PLA) during the mixing process has not been fully explored [13, 14]. In the extrusion process, the shear viscosity of PLA (matrix) is reduced and a negative effect on the dispersion of the dispersed phase (PE1) should be expected. Then, there are an enhancement of this viscosity ratio ( $\eta_{PE1}/\eta_{PLA}$ ) and a reduction of the matrix shear stress with time. Consequently, an increase of the droplet sizes droplets of the dispersed phase should be obtained.

The SEM morphology of the blends without sepiolite whose dispersed phase is constituted by 17 wt% of PE1 is shown in Fig. 5a and c (PLAPE1 1 and PLAPE1 S blends). Although two commercial grafted polymers (PE2-*g*-MA and SEBS-*g*-MA) were used as compatibilizer agents in these blends, no morphological evidence of good adhesion between the matrix and the dispersed phases can be seen. During the cryogenically fracture process used in the surface preparation for SEM characterization, many domains have been pulled away from their previous positions and they remain as empty holes. After compression molding at 200°C, the low-density PE phase (PE1) has formed domains with very different sizes and forms. Some particles are quasispherical and others exhibit elongated shapes with different aspect ratios of the ellipsoids. These elongated shapes could be ascribed to the low shear stresses in the PLA matrix (very low thermal stability of PLA in the extrusion process) that can not break some treads of the PE1 in those elements of the

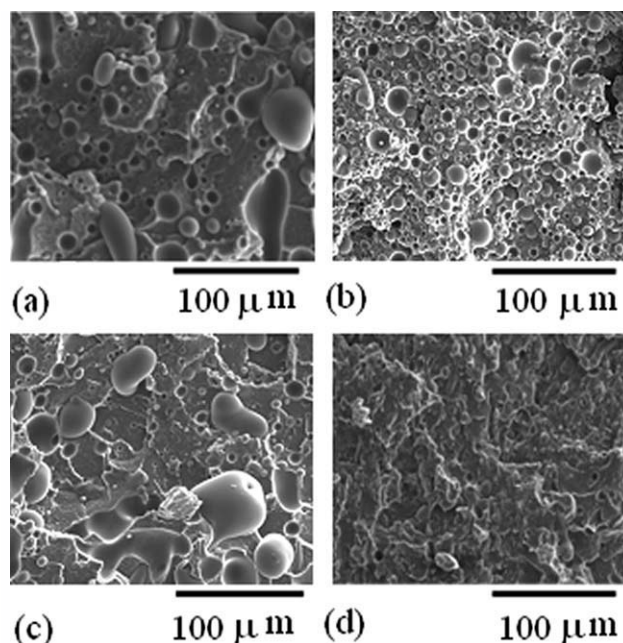


FIG. 5. SEM micrographs of the blends; (a): PLAPE1 1, (b): nPLAPE1 S, (c): PLAPE1 S, and (d): nPLAPE1 S.

screw configuration with low shear rate. The number-average diameter ( $D_n$ ) and the ratio of weight-average to number-average diameter ( $D_w/D_n$ ) of the dispersed phase are shown in Table 5. It is important to point out that the grafting degree of the PE2-*g*-MA is lower than that of the SEBS-*g*-MA (Table 1). Nonetheless, the PLAPE1 S blend has a higher number-average diameter ( $D_n$ ) and similar particle size distribution ( $D_w/D_n$ ) of the dispersed phase than that of PLAPE1 1 as can be seen in Table 5. In that sense, the thermal properties of the blend components have some influence in the morphology of these blends [35].

The mixing of semicrystalline polymers with different melting temperatures and rheological behavior in extruders is very complex. The thermal properties of the blend components are shown in Table 4. In all the studied blends, the majority phase is PLA with a melting peak temperature of 153°C, a narrow melting temperature range (145–170°C) and a low melting enthalpy. On the other hand, the minority phase is a low-density PE (PE1) with a broad melting temperature range (50–133°C). The PE2-*g*-MA is a linear PE that melts at 127°C and with also a broad melting temperature range (50–147°C) and the SEBS-*g*-MA is an amorphous copolymer with high plasticating temperatures (180–230°C). In the first stage of the extrusion process, the polymer that has the lower melting temperature forms the continuous phase (PE1) and in subsequent stages, a phase inversion takes place where the majority phase melts and could forms the continuous phase [35]. In the TEM micrograph of the PLAPE1 S blend without clay (Fig. 6a), the presence of inclusions in the interior of the large dispersed phase particles can be seen. These inclusions could be considered to be PLA and/or SEBS-*g*-MA particles trapped within

TABLE 5. Number-average diameter ( $D_n$ ), ratio of weight-average to number-average diameter ( $D_w/D_n$ ); tensile properties: Young's modulus ( $E$ ), yield stress ( $\sigma_y$ ), tensile strength ( $\sigma_b$ ), elongation at break ( $\epsilon_b$ ) and tensile toughness (EF); thermogravimetric analysis: temperature onset ( $T_{\text{onset}}$  at 5% of weight loss) and temperature at maximum (first derivative of PE1).

Material	$D_n$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_w/D_n$	$E$ (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	$\sigma_b$ (MPa)	EF (MJ/m <sup>3</sup> )	$T_{\text{onset}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{max}}$ PE1 ( $^{\circ}\text{C}$ )
PLA	—	—	2893 $\pm$ 46	—	2.2 $\pm$ 0.5	42 $\pm$ 1	0.48 $\pm$ 0.04	346	—
PE1	—	—	108 $\pm$ 2	6.8 <sup>a</sup> $\pm$ 0.2	—	—	—	443	482
PE1 <sup>b</sup>	—	—	127 $\pm$ 2	6.6 $\pm$ 0.2	317 $\pm$ 15	9.1 $\pm$ 0.5	24 $\pm$ 2	—	—
PE2- <i>g</i> -MA	—	—	555 $\pm$ 8	24 <sup>a</sup> $\pm$ 1	—	—	—	—	—
SEBS- <i>g</i> -MA	—	—	6.3 $\pm$ 0.2	1.1 <sup>a</sup> $\pm$ 0.1	—	—	—	—	—
PLAPE1 1	8.7	1.7	2305 $\pm$ 83	29 $\pm$ 1	52.2 $\pm$ 0.1	25 $\pm$ 1	13 $\pm$ 1	328	483
PLAPE1 2	—	—	1820 $\pm$ 62	15 $\pm$ 1	23.9 $\pm$ 0.5	12 $\pm$ 1	2.6 $\pm$ 1	355	484
PLAPE1 S	20	1.4	2171 $\pm$ 13	32 $\pm$ 1	71 $\pm$ 2	31 $\pm$ 1	21 $\pm$ 2	338	480
nPLA	—	—	3636 $\pm$ 108	—	1.8 $\pm$ 0.1	55 $\pm$ 3	0.62 $\pm$ 0.04	346	—
nPLAPE1 1	6.4	1.4	2581 $\pm$ 30	32 $\pm$ 1	20 $\pm$ 3	28 $\pm$ 1	5.5 $\pm$ 0.7	356	487
nPLAPE1 2	—	—	1531 $\pm$ 45	28 $\pm$ 3	8 $\pm$ 1	18 $\pm$ 3	1.4 $\pm$ 0.8	355	485
nPLAPE1 S	—	—	3025 $\pm$ 18	47 $\pm$ 3	25 $\pm$ 9	46 $\pm$ 3	11 $\pm$ 1	353	483

<sup>a</sup> Determined at 50% of elongation.

<sup>b</sup> Determined at a crosshead speed of 50 mm/min.

the PE1 like in “salami” morphology because of the differences between the melting and/or plasticating temperatures of the blend components. This type of morphology also affects the dispersion of the minor component in PLAPE1 S blend because of its influence on the dispersed phase rheological properties (SEBS-*g*-MA and PLA inside PE1 droplets). Furthermore, there is less amount of SEBS-*g*-MA available for compatibilization. Nonetheless, in the PLAPE1 1 blend, the dispersed phase and the compatibilizing agent (PE2-*g*-MA) have an onset melting temperature of 50 $^{\circ}\text{C}$  and melt together. The TEM micrographs in Fig. 6a and b were obtained with OsO<sub>4</sub> as staining agent, because it cannot react with PLA, and hence, PE was stained in dark.

It has been reported that the SEBS-*g*-MA is an efficient emulsifying agent in PP/PA-6 blends and a number-average diameter of the dispersed phase lower than 1  $\mu\text{m}$  has been found in those blends. These results have been explained by the emulsifying process where the SEBS-*g*-MA compatibilizer agent migrates to the melted dispersed phase, and a copolymer is formed at the interface that reduces the coalescence of the dispersed phase droplets [35–37]. There was not a change either in the dispersed phase sizes when the amount of the compatibilizer agent used varied between 3 to 5 wt% [13, 14]. From the results obtained herein, the PE2-*g*-MA material seems more efficient than SEBS-*g*-MA in emulsifying PLAPE1 blends, although it would be expected that the material with the higher grafting degree will be more reactive to PLA (see Table 1). Therefore, the morphology and the largest sizes of the dispersed phase in the PLAPE1 S and PLAPE1 1 blends could be attributed to the following factors: the thermomechanical degradation and/or hydrolysis reactions of the PLA matrix phase in the extrusion process and the “salami” type morphology obtained. In addition, there are other two factors: the higher shear viscosity of the SEBS-*g*-MA than that of PE2-*g*-MA (see MFI of these materials in Table 1) and the content of MA of the SEBS-*g*-MA

sample that could enhance the droplet sizes of the dispersed phase in the PLAPE1 S blend. The first factor increases the SEBS-*g*-MA diffusion times and reduces its migration toward the interface and the second one may induce a higher thermomechanical degradation of the PLA in the extrusion process. The lowest complex viscosity ( $\eta^*(0)$ ) and storage modulus ( $G'(0)$ ) at zero time of the PLAPE1 S blend presented in Table 3 could be due to

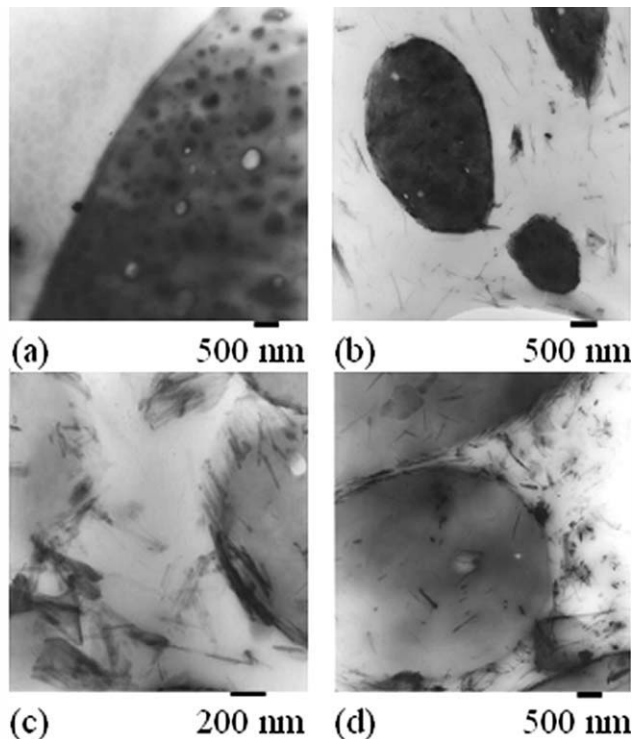


FIG. 6. TEM images of the blends; (a): PLAPE1 S, stained with OsO<sub>4</sub> agent, (b): nPLAPE1 S, stained with OsO<sub>4</sub> agent, (c): nPLAPE1 S without staining agent at higher magnification, and (d): nPLAPE1 1 without staining agent.

this highest thermomechanical degradation of PLA in the extrusion process and/or to the larger particle sizes of the dispersed phase in this blend. Nevertheless, some evidence of interactions between the phases is found in these blends due to their higher tensile toughness than that of PLA, as it will be presented later.

However, sepiolite is nonswelling clay with a very high surface area ( $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [38]. Regarding the morphology of PLA with sepiolite, the clay used for the preparation of the nPLA and blends was a commercial unmodified sepiolite with a fibrillar particle shape. The dimensions of a single sepiolite fiber vary between 0.2 and  $3 \mu\text{m}$  in length, 10–30 nm in width, and 5–10 nm in thickness, with an average aspect ratio of about 27. Nanoparticles are particles having (one or more) dimensions below 100 nm [39]; in consequence, single fibers of sepiolite could be considered as nanoparticles. In addition, nanomaterials can be defined as materials having structured components with at least one dimension of less than 100 nm. If high dispersion of the sepiolite clay is obtained in the PLA and their blends, these materials could be considered nanocomposites. In several works [23, 24, 40–42], the neat polymers with sepiolite were considered to be a nanocomposite because of the excellent distribution of unmodified inorganic filler in its finest elemental units, even at concentrations as high as 5 wt%, with no indication of particle agglomerations.

In this research, all the components of the blends were fed through the first port of the extruder and the sepiolite (dried before mixing) through the second port. TEM micrographs with and without a staining treatment are shown in Fig. 6b and d for the nPLAPE1 S and nPLAPE1 1, in order to analyze the clay dispersion and where it was placed. As can be seen, the morphology of these composites are rather complex, because several kinds of particles are shown. These TEM micrographs seem to indicate that the clay resides in both phases (PLA and PE1) and in the interface, probably due to the sequence of addition of the components in the extruder. In Fig. 6b and c, single fibrils (about 20 nm of diameter) and some agglomerates of clay with variable dimensions can be seen in both phases (PLA and PE1). In both composites, the sepiolite exhibits nanodispersed structures with a similar aspect ratio of about 26. In Fig. 6c, single fibrils of clay seems to reside at the interface of the nPLAPE1 S sample and in Fig. 6d, a cloud of clay is located near the interface in the nPLAPE1 1 composite. It was reported that due to the discontinuity of the external silicate sheet, a significant number of silanol groups (SiOH) are present at the whole external surface of the sepiolite [41]. Some particles could be located in this interface because of favorable polymer–particle interactions (hydroxyl groups of the sepiolite and carbonyl groups of the SEBS-*g*-MA compatibilizer agent). In addition, it has been reported that nanodispersed structures of sepiolite in PA-6 may be due to the strong interaction of the PA-6 chains with the Si—OH groups on sepiolite, together with the high shear

stresses during compounding that tends to destroy agglomerated structures [24].

SEM micrographs of nPLA blends (nPLAPE1 1 and nPLAPE1 S) are presented in Figs. 5b and d. A reduction of the dispersed phase particles without elongated particles of the dispersed phases can be seen compared with those in blends without clay (Figs. 5a and c and Table 5). The lower droplet sizes of the dispersed phase for the blends with sepiolite could be due to the higher viscosity of the nPLA (the sepiolite increases the PLA matrix viscosity, as it will be seen later) and/or higher thermal stability of the nanocomposite at  $200^\circ\text{C}$  (see Fig. 2a and Table 3). The viscosity ratio of the blend components could be lower than one at high shear rates and a reduction of the sizes of the dispersed phase could be obtained due to the high matrix shear stresses in the extrusion process. In addition, the high viscosity of the matrix and the localization of clay at the matrix-dispersed phase interface that can form a solid barrier can inhibit or prevents drops coalescence [21]. Furthermore, the high shear stresses because of the high thermal stability and high viscosity of the nPLA blend (as will be seen later) produce the breakup of the treads of PE1 in the elements of the screw configuration and no elongated particles of dispersed phase were seen in these samples (see Fig. 5b). During the cryogenically fracture process used in the SEM characterization, many domains have been also pulled away from their previous positions and they remain as empty holes in the nPLAPE1 1 composite because of the low grafting degree of the PE2-*g*-MA compatibilizer material. The lower dispersed phase droplet sizes in the nPLAPE1 S than those of nPLAPE1 1 and lower amount of empty holes could be attributed to the higher grafting degree of the SEBS-*g*-MA that increases the blend component interactions in this blend. Chemical interactions might result from a transesterification reaction between sepiolite hydroxyl groups and anhydride groups on the grafted materials. Physical interactions are also possible through hydrogen bonds. Similar results were obtained by Orozco et al. [42] in their blends of PLA grafted with MA and starch.

Finally, when two immiscible polymers are compounded in mixing equipment, two types of blend morphologies are often observed: dispersed morphology and co-continuous morphology. This last morphology is an unstable intermediate morphology that eventually is transformed into a dispersed morphology at long times for asymmetric blend compositions. This transient co-continuous morphology is influenced by the blend components ratio, thermal properties, rheological behavior, and the processing conditions and equipment used [35, 43]. Co-continuous morphologies (not shown here) were observed for the PLAPE1 2 and nPLAPE1 2 blends because of the high concentration of dispersed phase (PE1) used, high PLA thermomechanical degradation and the thermal behavior of the PLA matrix and the dispersed phase (PE1) in the extrusion process.



## Tensile Properties

The tensile properties, Young's modulus ( $E$ ), tensile stress at yield ( $\sigma_y$ ), tensile strength ( $\sigma_b$ ), elongation at break ( $\epsilon_b$ ), and the energy consumed during deformation, represented by the area under the stress-elongation curve (EF) of neat materials and blends are presented in Table 5. The tensile properties values of the neat PLA are very similar to those obtained by Signore et al. [8]. Nonetheless, the large standard deviation values obtained in elongation at break could be attributed to variations in the hydrolytic or thermal degradation and/or moisture absorption before or during the preparation of PLA films by compression molding, although the samples were dried before and after compression molding. The PLA tensile strength and elongation at break decrease when the weight-average molecular weight decreases due to PLA degradation [34]. However, the tensile modulus is less affected, because this decrease of the molecular weight of PLA is balanced by an increase in the crystallinity of the sample [8, 27, 34]. High values of standard deviations in PLA mechanical properties were also obtained in other works [8, 27, 34].

On the other hand, all blends without clay have lower Young's modulus and tensile stress and higher elongation at break and tensile toughness (EF) than those of PLA due to the tensile properties of the PE1 added as dispersed phase. As this is a ductile material, the tensile properties were determined and reported at two different values of crosshead speed: 1 and 50 mm/min (Table 5). Blends of PLA as matrix and low-density PE as dispersed phase without compatibilizer agents have been prepared by Wang and Hillmyer [4]. They found materials with lower modulus, tensile strength, and a little higher elongation at break (10%) and energy to fracture (EF) than those of PLA because of the lack of interactions between the phases. A lower deformation at break and consumed energy during the deformation in the blends might be due to the lack of adhesion between the phases or due to the size of the dispersed phase, as the latter might have an adverse effect as a stress concentrator. If there is no adhesion between the phases, there can be no stress transfer at the interface, and the failure of the material is induced when reaching a particular strain that only eliminates the physical union achieved during blending. In well-compatibilized blends, the stress transfer happens through the interface formed by the compatibilizing agent, which should ensure enough bonding to stop crack propagation. It has been reported that the sole presence of van der Waals-type bonds is enough to improve the tensile toughness of the PA-6 blends with rubber. According to this, an optimum particle size and a good adhesion to the matrix are necessary for effective improvements in tensile toughness to occur. Moreover, the degree of functionalization and tensile properties of compatibilizer agents also affect the mechanical behavior as a consequence of their influence on the adhesion between the phases [13, 14].

It is well known that the three mechanisms that contribute to the overall dilatation (damage) of polymer blends under tension are crazing, decohesion of the particles, and cavitations (a component of volume strain). The development of volume strain in polymer blends was expected, because many authors observed the initiation of different kinds of voids in such materials at a microscopic scale. Crazing is a very important form of damage in blends whose matrix is brittle. Decohesion of the particles from the matrix is another important damage mechanism in blends with ductile matrix and poorly adherent particles. Cavitations (a component of volume strain) were also identified as an active mechanism in systems where a rubber-like phase (particles or interphase) is susceptible to "implode" under the effect of the hydrostatic stress induced by the applied tension [44]. However, Keskkula and Schwarz [45] working with high-impact polystyrene (HIPS) showed from detailed morphological observation that not only crazing in the PS matrix is the active source of damage but also decohesion at the PS/PB interface and cavitations in the PB nodules play a significant role as well.

Many authors have stated that dispersed rubber-like particles constitute preferential sites of cavitations due to the contrast of elastic modulus with the matrix. Such particles can be plain elastomer droplets (binary blends) and also core-shell particles (ternary blends) in which the rubber occupies a thin envelope. In ternary blends, the shell undergoes cavitations, while the core ensures sufficient rigidity. In addition, the thickness of the rubber interlayer in ternary blends is affected by the rubber cavitations. In blends with low compatibilizer content and/or compatibilizer with a low grafting degree, the rubber interlayer is thin and the crack propagates easily across the section [44, 46]. A similar mechanism of rubber cavitations could be applied to the compatibilizer agents in the PLA/PE blends. The ideal compatibilizer agent is one with higher Poisson's modulus, lower Young's modulus, and tensile strength than the matrix in order to increase the effectiveness of the cavitations process, and higher adhesion capacity between the blend components [37, 44, 46–48].

The grafted PE (PE2-*g*-MA) has higher tensile strength at 50% of elongation and Young's modulus, and lower Poisson's modulus than grafted SEBS material with elastomeric characteristics (see Table 5). On the other hand, the SEBS-*g*-MA has a higher grafting degree than PE2-*g*-MA, which enhances the interactions between the blend components. Then, its effectiveness as tensile toughening agent in the PLAPE1 S blend could be higher and in consequence, the energy consumed during the deformation, represented by the area under the stress-elongation curve (EF) is higher for the PLAPE1 S blend than that of the PLAPE1 1 sample. Although, no evidence of interactions were seen in the blends morphology and the number-diameter of the droplets of the dispersed phase for the PLAPE1 S blend is higher than that of PLAPE1 1 sample (see Table 5), the highest tensile toughening was found

for the PLAPE1 S blend. Similar tensile toughness and strength values than those of the PLAPE1 S blend were obtained by Ho et al. [5] in their blends of PLA with linear low-density PE (TPO) as dispersed phase and 5 wt% of TPO-PLA copolymer as compatibilizer agent. Nonetheless, similar tensile strength but lower elongation at break and tensile toughness were found by Wang and Hillmyer [4] in their blends of PLA/low-density PE compatibilized with 5 wt% of a PE-PLA block copolymer. Blends of PLA with several dispersed phases have been studied with and without compatibilizer agents in other works [2–5, 8, 11, 42–44]. The following polymers: low-density PEs (LDPE), linear low-density PE (LLDPE), metallocene PE (PE<sub>m</sub>), PP, poly (butylene adipate-*co*-terephthalate) (PBAT), PAs, and thermoplastic starch (TPS) have been used as dispersed phases in these blends without clay [2–5, 8, 49–51].

In the nanocomposite materials, the addition of sepiolite clay into the PLA allows obtaining nucleated PLA with a higher degree of crystallinity than that of neat PLA (see Fig. 3) that increases its Young's modulus ( $E$ ). The enhancement in modulus can be also explained considering that the filler, besides being incompressible and undeformable, provides a high contact surface area owing to the adequate dispersion in the matrix, promoting an increase in the material's stiffness [37]. Higher Young's modulus of a PA-6 nanocomposite with sepiolite than that with montmorillonite was obtained by Xie et al. [24] and Bilotti et al. [32]. The high tensile strength in the nanocomposite with sepiolite (nPLA) obtained in this work could be also due to the orientation of the single fibers during the tensile test. Usually, the uniform dispersion of a montmorillonite layered clay results in an increase of the tensile strength and modulus of nPLAs [19, 20, 36, 37]. The enhancements in storage modulus ( $E'$ ) at 30°C obtained by Fukushima et al. [23] in nPLAs prepared with montmorillonite (Cloisite 30 B) and sepiolite were 17 and 25%, respectively. In this work, the increases in tensile strength and modulus of the nPLA based on sepiolite prepared by extrusion are 34 and 26%, respectively. In addition, no significant reduction in the elongation at break was found here for the nPLA.

On the other hand, the filler dispersion, concentration, and the blend morphology are important factors to be taken into consideration when discussing the final clay reinforcement in the nanocomposite blends. Balakrishnan et al. [11] showed that the incorporation of linear low-density PEs into PLA improved the tensile toughness of the nanocomposites with montmorillonite but at the expense of stiffness and strength. The addition of OMMT led to a substantial improvement in stiffness in both PLA and PLA/LLDPE nanocomposites. In the present study, only a slight increase in Young's modulus and tensile strength were obtained for the nPLAPE1 1 sample compared to those of the PLAPE1 1 blend (without clay) probably due to the low interactions between the blend components.

The degree of functionalization and tensile properties of the compatibilizer agents also affect the mechanical behavior as a consequence of the adhesion between the phases and cavitation process, already mentioned. Hence, the higher elongation at break and tensile toughness, Young's modulus, and yield stress obtained for the nPLAPE1 S than those of nPLAPE1 1. The presence of sepiolite in the PE interface and/or in the compatibilizer agents for the nanocomposite blends reduces the ability to cavitate and the effectiveness of these compatibilizer agents, resulting in lower elongation at break than those of the blends without clay. However, a yield stress and higher elongation at break and energy to fracture (EF) were obtained in these blends than those of neat PLA and the nPLA. The lowest tensile properties were found in the blends with composition 60/40 (PLAPE1 2 and nPLAPE1 2 blends), due to their co-continuous morphology.

Although melt-blending via extrusion is the most common and industrially practical blending strategy for preparing clay nanocomposites, few research efforts have been made to optimize the extrusion process. Most scientific literature has focused on surface modification of montmorillonite, and compatibilizer types and concentration to maximize compatibility between the organoclay (montmorillonite) and the polymer matrix [19–21]. Nevertheless, there are few studies in sepiolite modification to increase the compatibilization with PLA. Tartaglioni et al. [31] obtained that surface treatments of sepiolite with organic surfactants, both adsorbed and grafted, do not significantly improve the sepiolite compatibility with PP and PBT. Moreover, these sepiolite modifications will add complexity to the system, increase the costs of the final composite product and show poor thermal stability with polymers, such as PLA. The use of nonmodified sepiolite clays eliminates all these effects. An excellent dispersion of modified montmorillonite and nonmodified sepiolite in PLA and in polyamide-6 were obtained from the work by Fukushima et al. [23] and Xie et al. [24], respectively.

Alternatively, investigations concerning the role of processing history, the order and site of addition of the feed streams, and the selection of the mixing screw configuration and operation conditions are relatively scarce. In several works [13, 14], it was found that the microstructure in ternary nanocomposites was significantly influenced by the blending sequence, which influenced their mechanical properties [52, 53]. It was shown by Dasari et al. [54] that blending nylon 66 and organoclay initially and later mixing with SEBS-*g*-MA is the preferred blending sequence to maximize the notched impact strength. Although a two-step process increases the nanoclay dispersion in nylon 66, in PLA that procedure could be detrimental due to its poor thermal stability. High shear rates could increase the heat generated by friction or viscous dissipation. The site of filler addition into the extruder is a very important factor in order to obtain a uniform dispersion without significant variations in the composite properties.

Generally, a high variation in properties is obtained in polymer composites due to its nonuniform morphology and/or filler concentration. The modulus of particulate-filled composites does not offer much information about morphology and interactions. Modulus depends on the orientation of anisotropic particles, but it is not influenced by specific surface area or the strength of interaction and by particles aggregation. Properties measured at larger deformations, that is, elongation at break and tensile strength are strongly dependant on morphology (sizes and its distribution) and interactions between filler and polymer [29]. The standard deviations of the Young's modulus, tensile strength and yield stress were less than 4 and 8%, respectively, for the PLA composites and blends. The higher dispersion in the tensile properties at break (elongation and energy to fracture) in the PLA composite blends could be attributed to a nonuniform dispersion of the sepiolite in these blends (localization of the sepiolite and drop size variations) and/or variation in their sepiolite content by the way of the addition of this clay into the extruder. Moreover, the large standard deviation values obtained in their elongation at break could be also attributed to variations in the hydrolytic or thermal degradation and/or moisture absorption before or during the preparation of the composite films by compression molding. High standard deviations in the elongation at break in PA-6 with sepiolite and montmorillonite clays and PLA composites blends with thermoplastic starch and montmorillonite were obtained in other works [24, 32, 49]. Nonetheless, the high standard deviations in the energy to fracture (EF) for the PLAPE1 2 and nPLAPE1 2 could be attributed to their co-continuous morphology.

#### TGA of Blends and Composites

TGA curves for PLA, the nPLA and their blends in an inert atmosphere ( $N_2$ ) are shown in Fig. 7. The weight loss due to the formation of volatile products is monitored as a function of temperature. The typical curves of thermal decomposition in one step of neat polymers (PLA and PE1) where the PE1 has a higher thermal stability than PLA can be seen in Fig. 7a. Many authors considered several molecular as well as radical mechanisms for explaining the PLA thermal degradation. According to Mc Neill and Leiper [55] and Zeng et al. [56], the main reaction route is a non radical, backbiting ester interchange reaction involving  $-OH$  chain ends. This reaction mechanism can, depending on the size of the cyclic transition state, produce lactide, oligomers, or acetaldehyde plus carbon monoxide. Kopinke et al. [26] proposed that the dominant reaction pathway is an intramolecular transesterification for neat PLA, giving rise to the formation of cyclic oligomers.

In addition, the incorporation of sepiolite clay to PLA (nPLA) did not show an effective barrier behavior at the initial stages of decomposition and merely acted as an inert filler with respect to the thermal decomposition of

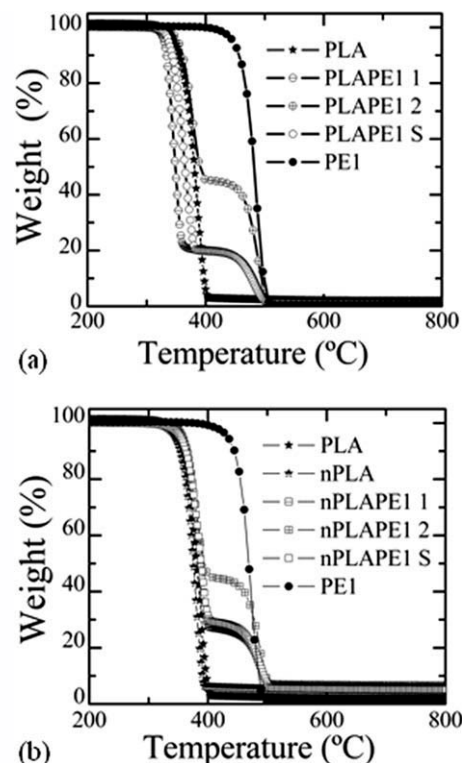


FIG. 7. TGA curves; (a): neat polymers and blends without clay, and (b): neat polymers, nanocomposite of PLA (nPLA) and blends with sepiolite clay.

neat PLA (Fig. 7b). Nevertheless, higher thermal stability for its nanocomposite with sepiolite was reported by Fukushima et al. [23]. Nonetheless, Dhanushka et al. [40] showed that the onset decomposition temperature was not changed with 10 wt% of sepiolite loading. The TGA curves of the nanocomposites of PLA seem to depend on the sepiolite dispersion because the same type of sepiolite was used by these researchers and by us. High sepiolite dispersion could increase the thermal stability, because it may act as a barrier to the mass transport of low molecular weight products formed on decomposition. Generally in the literature is reported that incorporation of montmorillonite layered clay in the polymer matrix improves the PLA thermal stability [57].

The typical curves of thermal decomposition in two steps of immiscible polymer blends are shown in Fig. 7. Nevertheless, the addition of 17 wt% of PE1 and 3 wt% of compatibilizer agents (PLAPE1 1 and PLAPE1 S blends) result in a negative effect to the onset decomposition temperatures of the PLA matrix when tested in  $N_2$  (Table 5 and Fig. 7a). In addition, higher weight losses at temperatures below  $350^\circ C$  for the PLAPE1 1 blend and  $375^\circ C$  for the PLAPE1 S blend than that of PLA were obtained. The immiscibility of both phases and the interactions between the blend components appear to have a significant effect in the initial temperature of decomposition of the blends without sepiolite with 17 wt% of dispersed phase (PLAPE1 1 and PLAPE1 S blends, see



Table 5). The higher thermal stability of the PLAPE1 S sample than that of PLAPE1 1 blend could be due to the higher interactions between the blend components in the PLAPE1 S material, as it was said before. Similar thermal stability behavior of PLA and blends with a grafted PLA with MA and starch was obtained by Orozco et al. [42].

Therefore, the thermal stability of the PLA matrix in nitrogen is improved in the blends with sepiolite as compared with those without sepiolite. Indeed, a significant increase in  $T_{\text{onset}}$  and little variations in  $T_{\text{max}}$  of the dispersed phase can be observed (Fig. 7b and Table 5). In addition, a similar thermal stability of both nanocomposite blends with 17 wt% of dispersed phase (nPLAPE1 1 and nPLAPE1 S blends) was obtained. The presence of sepiolite in the blends seems to increase their thermal stability at temperatures below 400°C, without this implying a significant improvement in thermal stability of the nanocomposites with respect to the neat materials (PLA and PE1). At temperatures higher than 400°C, lower weight loss was found for all PLA blends due to the presence of PE1 as dispersed phase with a higher thermal stability than that of PLA. The lowest interactions between the blend components were found for the PLAPE1 1 blend and the highest for the nPLAPE1 S blend. No changes in thermal stability of the blend 60/40 PLA/PE1 with respect to its nanocomposite were observed.

#### Dynamic Rheological Behavior of Blends and Composites

The knowledge of the melt rheological behavior is needed to optimize polymer processing conditions. The rheological behavior of immiscible polymer blends is intimately related to its morphology (i.e., the state of dispersion). Furthermore, higher interactions between the blend components and/or finest dispersed phases particles increase the viscosity in the low frequency range (long relaxation times) and a solid-like behavior could be obtained in the  $\log G'$  versus  $\log G''$  plots in immiscible blends [29]. Oscillatory shear flow with parallel plates was used to determine the rheological characteristics of the neat materials and blends at 200°C, because it has been demonstrated that this type of measurement does not affect or modify the morphology of the blends obtained during mixing. The complex viscosity ( $\eta^*$ ) as a function of frequency and the storage modulus ( $G'$ ) as a function of the loss modulus ( $G''$ ) at 200°C of the blends and composites studied are presented in Figs. 8 and 9.

Regarding the rheological behavior of the blends without clay (Fig. 8 and Table 3), the complex viscosities of that with SEBS-*g*-MA as compatibilizer agent (PLAPE1 S) are lower than those of the blend with PE-*g*-MA (PLAPE1 1). Furthermore, the blend viscosities are lower than those of the individual components (see Table 3 and Fig. 8a). From the elasticity point of view, both blends have similar elastic moduli ( $G'$ ) at the same loss moduli ( $G''$ ) and the storage modulus curves ( $G'$ ) as a function of loss moduli are located between those of the blend

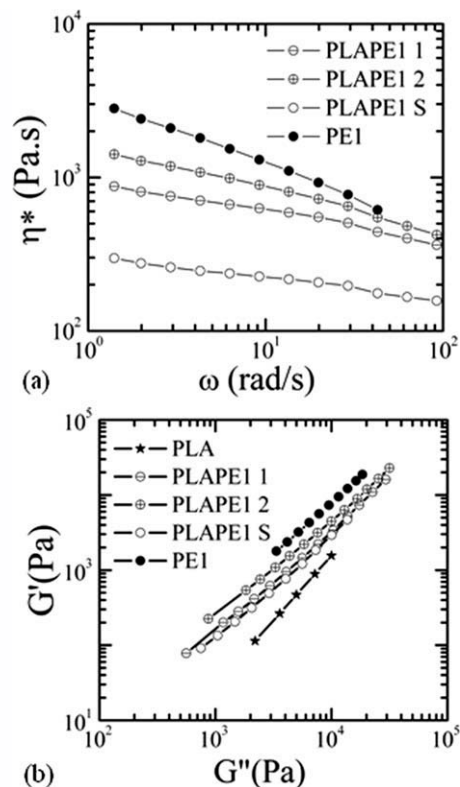


FIG. 8. Dynamic rheometry of the blends with PE1 as dispersed phase at 200°C; (a): complex viscosity ( $\eta^*$ ) as a function of frequency ( $\omega$ ), and (b): Storage modulus ( $G'$ ) as a function of loss modulus ( $G''$ ).

components (Fig. 8b). These results can be ascribed to the morphology of the blends without clay, the largest particle sizes of the PLAPE1 S blend, the reduced compatibilization effects of the different grafted materials used, and the thermal degradation of the PLA continuous phase, as it was said before. Nonetheless, the lowest complex viscosity and storage modulus at zero time and 0.5 rad/s of frequency (Table 3) of the PLAPE1 S blend are due to its highest particle sizes. The higher storage moduli ( $G'$ ) at constant loss modulus ( $G''$ ) of the blends than those of PLA continuous phase is due to the PE1 dispersed phase particles with a higher individual storage modulus. Nevertheless, an enhancement in storage modulus and viscosity was obtained in the PLAPE1 2 blend due to its higher content of PE1 particles.

However, the rheological behavior of the composites with sepiolite is quite different. The rheological properties of filled molten thermoplastics and elastomers depend on many factors: volume fraction of filler, particle size, particle shape, applied shear rate, or shear stress and interactions between the filler and polymer matrix. Solid-like behavior, higher shear thinning, viscosity and storage modulus have been reported for filled polymers and polymers nanocomposites [19, 20, 29, 58–60]. There are two factors that can contribute to the yield behavior observed experimentally in filled molten thermoplastics and elastomers. One factor is the particle–particle interactions and

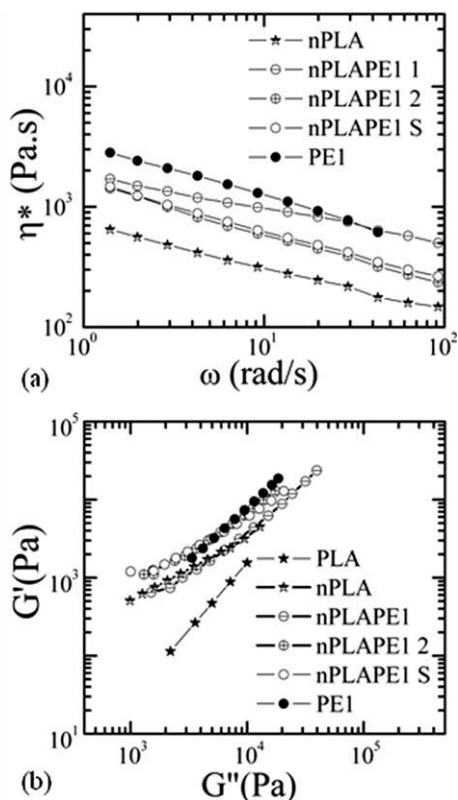


FIG. 9. Dynamic rheometry of the blends with sepiolite clay and PEI as dispersed phase at 200°C: (a): complex viscosity ( $\eta^*$ ) as a function of frequency ( $\omega$ ), and (b): Storage modulus ( $G'$ ) as a function of loss modulus ( $G''$ ).

the other one is the filler-matrix interactions. When the fillers are well dispersed in the matrix phase, filler-matrix interactions may become predominant over particle-particle interactions. Such a situation can occur when particles are adsorbed on the polymer matrix or when some types of physicochemical interactions exist between the filler and polymer matrix. Additionally, the smaller the size of particles (thus the larger the surface area of particles) in a nanocomposite, the lower the concentration of the filler will be that may give rise to yield behavior and a higher shear thinning behavior [59].

The complex viscosity ( $\eta^*$ ) as a function of frequency and the storage modulus ( $G'$ ) as a function of the loss modulus ( $G''$ ) at 200°C of the nPLA and blends are shown in Table 3 at 0.5 rad/s of frequency and in Fig. 9. Neat PLA shows characteristic homopolymer-like terminal flow behavior, expressed by the Newtonian behavior and the power law  $G' \propto G''^2$  (i.e., terminal zone slope is about 2) at 200°C, as it was reported before. However, the nPLA shows a solid like behavior, higher shear thinning character, higher viscosity at low frequencies, and very high storage modulus at low loss modulus than those of neat PLA (without thermomechanical degradation). These results can not be only attributed to the high dispersion of the clay in the nPLA with 5 wt% of sepiolite of high aspect ratio. Although detailed description of the

surface chemistry was not made, some interactions between the sepiolite clay and the PLA matrix must exist. It was reported that due to the discontinuity of the external silicate sheet, a significant number of silanol groups (SiOH) are present at the whole external surface of the sepiolite [41]. These interactions could be originated from the hydrogen bonding between the carbonyl groups of the PLA matrix and the hydroxyl groups of the unmodified sepiolite. It has also been reported that nanodispersed structures of sepiolite in PA-6 may be due to the strong interaction of this polymer with the Si—OH groups on sepiolite, together with the high shear stresses during compounding that tends to destroy agglomerated structures [24].

In conventional filled polymer systems, the disappearance of the Newtonian plateau at low frequencies, the solid-like behavior and shear thinning usually take place at much higher filler loadings than that used in the nPLA based on sepiolite, indicating the significant effect of the sepiolite on the composite rheological behavior. This is in agreement with experimental observations of PLA/ layered clay nanocomposites, where the enhanced melt viscosity could be attributed to the flow restrictions of PLA chains caused by the strong interaction between the layered clay and PLA molecules [19, 20, 58–60]. It is well known that interconnected structures with anisometric fillers result in an apparent yield stress which is visible in dynamic measurement by a plateau of  $G'$  versus  $G''$  at low storage modulus [61]. This effect is more pronounced in  $G'$  than in  $G''$ . Gu et al. [62] also found a stronger shear-thinning behavior at all measured frequencies, higher absolute values of storage modulus and gradual changes of behavior from liquid-like to solid-like with increasing  $\text{CaCO}_3$  content in a PLA matrix. Their results were attributed to the formation of network structures in PLA/ $\text{CaCO}_3$  at high  $\text{CaCO}_3$  contents and to the destruction of the percolating network and the formation of the shear induced orientation of the dispersed  $\text{CaCO}_3$  particles.

Therefore, it is worth noticing that complex viscosities curves of blends with clay are located within the viscosity curves of PEI and nPLA. In addition, higher shear thinning character and storage modulus are found for the nanocomposite blends than those samples without clay, and for the nPLAPE1 S material compared to nPLAPE1 1 blend (Fig. 9). Furthermore, a solid-like behavior can also be seen in all blends with clay (Fig. 9). Small particles sizes of the dispersed phase, the presence of interactions between the blend components, and/or the high nanoparticle dispersion increase the viscosity and the storage modulus at low frequencies where  $G'$  becomes frequency independent (solid like behavior) [19, 29, 60]. Nonetheless, the solid-like behavior, higher viscosity, and storage modulus observed in the nPLAPE1 1 composite than those of PLAPE1 1 material at 200°C and 0.5 rads of frequency cannot be explained by a finer particle size of the dispersed phase in the former (see Tables 3 and 5 and Figs. 5b and 9b). These results could be attributed to the high dispersion of sepiolite and the interactions of the



carbonyl groups of the PE2-*g*-MA compatibilizer agent in this blend with the Si—OH groups of the sepiolite (see Fig. 5c and d). The higher viscosity and storage modulus of the nPLAPE1 S material compared with those of the nPLAPE1 1 blend at zero time and 0.5 rad/s of frequency and its highest storage modulus at low loss modulus, the shear thinning and solid-like characters indicate strong interactions between polymer blend components due probably to the higher grafting degree of the SEBS-*g*-MA compatibilizer agent, as it was said before. On the other hand, a solid-like behavior and the highest shear thinning character, viscosity and storage modulus at zero time and 0.5 rad/s of frequency were found for the nPLAPE1 2 sample with a co-continuous structure. A material (nPLAPE1 S composite) with similar thermal degradation and higher thermal stability in its processing, a tensile stress at yield, higher tensile strength, elongation at break and tensile toughness values, similar Young's modulus and higher viscosity and storage modulus values in the melt than those of pure PLA was obtained. However, the biodegradability in compost of all blends has to be studied. These results are related to the sepiolite dispersion and interactions between the blend components, to the type of morphology of the different blends and the location of the clay at the PE1 interface and/or the PLA matrix phase, to the thermomechanical degradation of the PLA phase and the grafting degree of the compatibilizer materials.

On the other hand, one of the most important aspects in the development of new materials in thermoplastics engineering is to achieve a good combination of mechanical properties, processability, and PLA degradability at a moderate cost. As far as mechanical properties are concerned, the main target is to obtain a balance of stiffness and toughness. Table 5 shows the effect of sepiolite clay on stiffness and toughness of PLA and its blends. As previously discussed, the incorporation of the PE1 has improved the toughness of the blends without sepiolite but at the expense of stiffness and strength. The addition of sepiolite led to a substantial improvement in stiffness at room temperature and at 200°C (see Fig. 9), and in tensile strength in neat PLA and nPLAPE1 S composite. This last composite has also a lower complex viscosity at high shear rates and high tensile toughness but high dispersion in the values of elongation at break and energy to fracture. The other composite blend with 17 wt% of PE1 (nPLAPE1 1) has lower tensile properties and storage modulus at 200°C than those of nPLAPE1 S but lower standard deviations in elongation at break and energy to fracture, but this composite has higher complex viscosity at 200°C and high shear rates. Nonetheless, a lower weight loss than that of neat PLA was obtained at temperatures higher than 400°C for the PLA composites (see Fig. 7).

## CONCLUSIONS

The effectiveness of the grafted materials employed as tensile toughening agents in the studied blends was con-

firmed by the presence of a yield peak in the tensile stress curves and the increase of the elongation at break and the energy consumed during the deformation. The large sizes of the dispersed phases in the PLA blends without clay could be attributed to the thermal degradation of the PLA matrix during the extrusion process. The sepiolite clay reduced the thermo-oxidative degradation of the nPLA in the evaluated time range in isothermal conditions. The presence of sepiolite at the PE interface and in the PLA matrix phase reduces the effectiveness of these compatibilizer agents, resulting in lower elongation at break than those of the blends without clay. Nevertheless, the nanocomposite blends exhibited similar thermal degradation, higher thermomechanical degradation, lower tensile strength, and Young's modulus values and increased elongation at break, tensile toughness, complex viscosity, and storage modulus compared with those of the nPLA. The blend prepared with SEBS-*g*-MA as compatibilizer agent (PLAPE1 S) was the toughest in the tensile test. The highest storage modulus at low loss modulus, shear thinning and solid-like characters of the nPLAPE1 S blend indicate high dispersion of the sepiolite clay and strong interactions between the polymer blend components. A material (nPLAPE1 S composite) with similar thermal degradation and higher thermal stability in its processing, a tensile stress at yield, increased tensile strength, elongation at break and tensile toughness values, similar Young's modulus and higher viscosity and storage modulus values in the melt than those of PLA was obtained. These results are related to the sepiolite clay dispersion and interactions between the blend components, to the type of morphology of the different blends, the localization of the clay at the PE interface and in the PLA matrix phase, the thermomechanical degradation of the PLA matrix phase in the extrusion process and the grafting degree of the compatibilizer materials employed.

## NOMENCLATURE

CaCO <sub>3</sub>	Calcium carbonate
CO <sub>2</sub>	Carbon dioxide
$D_n$ and $D_w$	Average particle diameters of the dispersed phase (number and weight, respectively)
DSC	Differential scanning calorimetry
$E$	Young's modulus
EF	Area under the stress-elongation curve
GD	Grafting degree
$G'$	Storage modulus
$G''$	Loss modulus
HIPS	High-impact polystyrene
MA	Maleic anhydride
MFI	Melt flow index values
MMT	Montmorillonite
$M_w$ , $M_n$ , and $M_v$	Average molecular weights (weight, number, and viscosity, respectively)

N <sub>2</sub>	Nitrogen
nPLA	Nanocomposite of PLA
O <sub>2</sub>	Oxygen
OMMT	Organophilic montmorillonite (modified with octadecyl-ammonium)
OsO <sub>4</sub>	Osmium tetroxide
PS	Polystyrene
PA-6(s)	Polyamide-6(s)
PB	Polybutadiene
PBAT	Poly (butylene adipate-co-terephthalate)
PEm	Metallocene polyethylene
PE(s)	Polyethylene(s)
PE-g-MA	Polyethylene grafted with maleic anhydride
PLA	Poly(lactic acid)
PP(s)	Polypropylene(s)
PP-g-MA	Polypropylene grafted with maleic anhydride
RH	Relative humidity
SEBS-g-MA	Styrene/ethylene-butylene/styrene rubber
SEM	Scanning electron microscopy
TEM	Transmission electron microscopy
T <sub>g</sub>	Glass transition temperature
TGA	Thermogravimetric analysis
T <sub>m</sub>	Melting peak temperature
T <sub>max</sub>	Temperature at maximum (first derivative of PE1).
TPO	Linear low-density polyethylene
TPS	Thermoplastic starch
T <sub>onset</sub>	Temperature onset
ΔH <sub>m</sub>	Melting enthalpy
ΔT	Melting temperature range
ε <sub>b</sub>	Elongation at break
H	Intrinsic viscosity
H*	Complex viscosity
ρ	Density
σ <sub>b</sub>	Tensile strength
σ <sub>y</sub>	Tensile stress at yield
ω	Frequency

## REFERENCES

1. D. Garlotta, *J. Polym. Environ.*, **9**, 63 (2001).
2. M. Coltelli, S. Bronco, and C. Chinea, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 332 (2010).
3. K. Anderson, S. Lim, and M. Hillmyer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3757 (2003).
4. Y. Wang and M. Hillmyer, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 2755 (2001).
5. C.H. Ho, C. Wang, C. Lin, and Y. Lee, *Polymer*, **49**, 3902 (2008).
6. R. Auras, B. Harte, and S. Selke, *Macromol. Biosci.*, **4**, 835 (2004).
7. R. Kulkarni, K. Pani, C. Neuman, and F. Leonard, *Arch. Surg.*, **93**, 839 (1966).
8. F. Signori, M. Coltelli, and S. Bronco, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 74 (2009).
9. Y. Li and H. Shimizu, *Macromol. Biosci.*, **7**, 921 (2007).
10. I. Noda, M. Satkowski, A. Dowrey, and C. Marcott, *Macromol. Biosci.*, **4**, 269 (2004).
11. H. Balakrishnan, A. Hassan, M.U. Wahit, A.A. Yussuf, S. Bahri, and A. Razak, *Mater. Des.*, **31**(7), 3289 (2010).
12. J. Lu, Z. Qiu, and W. Yang, *Polymer*, **48**, 4196 (2007).
13. D. Paul and S. Newman, *Polymer Blends*, Academic Press, USA (1978).
14. W. Baker and G. Scott, *Reactive Polymer Blending*, Hanser Publisher, Cincinnati (2001).
15. C. Zhang, L. Feng, X. Gu, S.S. Hoppe, and G. Hu, *Polymer*, **48**, 5940 (2007).
16. J. Kim, H. Zhou, S. Nguyen, and J. Torkelson, *Polymer*, **47**, 5799 (2006).
17. M. Diaz, S. Barbosa, and N. Capiati, *Polymer*, **48**, 1058 (2007).
18. A. Bhattacharyya, A. Ghosh, A. Misra, and K. Eichhorn, *Polymer*, **46**, 1661 (2005).
19. S. Sinha Ray and M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539 (2003).
20. S. Pavlidov and D. Papaspyrides, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 1119 (2008).
21. F. Fenouillot, P. Cassagnau, and J. Majesté, *Polymer*, **50**, 1333 (2009).
22. S. Bourbigot and G. Fontaine, *Polym. Test.*, **27**, 2 (2008).
23. K. Fukushima, D. Tabuani, and G. Camino, *Mater. Sci. Eng.*, **29**, 1433 (2009).
24. S. Xie., S. Zhang, F. Wang, M. Yang, R. Séguéla, and J.M. Lefebvre, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2334 (2007).
25. M. Kurata and T. Tsunashima, *Polymer Handbook*, Wiley Interscience, New York (1999).
26. F. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder, and O. Wachsen, *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 329 (1996).
27. I. Pillin, N. Monrelay, and Y. Grohems, *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 321 (2008).
28. X. Liu, Y. Zou, W. Li, G. Cao, and W. Chen, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 3259 (2006).
29. C.D. Han, *Rheology and Processing of Polymeric Materials. Volume 1: Polymer Rheology*, Oxford University Press, Oxford (2007).
30. Q. Zhou and M. Xanthos, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 327 (2009).
31. G. Tagliione, D. Tabuani, G. Camino, and M. Moiso, *Compos. Sci. Technol.*, **68**(2), 451 (2008).
32. E. Bilotti, R. Zhang, H. Deng, F. Quero, H.R. Fischer, and T. Peijs, *Compos. Sci. Technol.*, **69**(15–16), 2587 (2009).
33. C.D. Han and J.K. Kim, *Polymer*, **34**, 2533 (1993).
34. V. Taubner and R. Shishoo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2128 (2001).
35. C.D. Han, *Rheology and Processing of Polymeric Materials. Volume 2: Polymer Processing*, Oxford University Press, Oxford (2007).
36. C. Rosales, V. Contreras, M. Matos, R. Perera, N. Villarreal, D. García-López, and J.M. Pastor, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 1742 (2008).
37. G.M. Kim, G.H. Michler, J. Röscher, and R. Mülhaupt, *Acta Polym.*, **49**, 88 (1998).

38. A. Helmy and S. de Busetti, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 2920 (2008).
39. A.P. Kumar, D. Depan, N.S. Tomer, and R.P. Singh, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 479 (2009).
40. T. Dhanushka Hapuarachchi and T. Peijs, *Composites*, **41**(8), 954 (2010).
41. R. Grim, *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York (1962).
42. V.H. Orozco, W. Brostow, W. Chonkaew, and B.L. López, *Macromol. Symp.*, **277**, 69 (2009).
43. L.R. Ming, Y. Wei, and Z. ChiXing, *Polym. Bull.*, **59**, 545 (2007).
44. C. G'Sell, S. Bai, and J. Hiver, *Polymer*, **45**, 5785 (2004).
45. H. Keskkula and P.D.R. Schwarz, *Polymer*, **27**, 211 (1986).
46. S.L. Bai, C. G'Sell, J. Hiver, and C. Mathieu, *Polymer*, **46**, 6437 (2005).
47. A. Wilkinson, M. Clemens, and V.M. Harding, *Polymer*, **45**, 5239 (2004).
48. S.L. Bai, G.T. Wang, J.M. Hiver, and C. G'Sell, *Polymer*, **45**, 3063 (2004).
49. O.H. Arroyo, M.A. Huneault, B.D. Favis, and M.N. Bureau, *Polym. Compos.*, **3**, 114 (2010).
50. W. Zhang, L. Chen, and Y. Zhang, *Polymer*, **50**, 1311 (2009).
51. N. Reddy, D. Nama, and Y. Yang, *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 233 (2008).
52. D. Wu, Ch. Zhou, W. Yu, and F. Xie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 346 (2006).
53. D. García-López, S. López-Quintana, I. Gobernado-Mitre, J.C. Merino, and J.M. Pastor, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1033 (2007).
54. A. Dasari, Z.Z. Yu, and Y.W. Mai, *Polymer*, **46**, 5986 (2005).
55. I.C. McNeill and H.A. Leiper, *Polym. Degrad. Stab.*, **11**, 309 (1985).
56. Q.H. Zeng, A.B. Yu, G.Q. Lu, and D.R. Paul, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **5**, 1574 (2005).
57. F. Bellucci, G. Camino, A. Frache, and A. Sarra, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 425 (2007).
58. G. Galgali, C. Ramesh, and A. Lele, *Macromolecules*, **34**, 852 (2001).
59. A. Durmus, A. Kasgoz, and C.W. Macosko, *Polymer*, **48**, 4492 (2007).
60. S. Sinha Ray, K. Yamada, M. Okamoto, and K. Ueda, *Polymer*, **44**, 857 (2003).
61. Y. Di, S. Iannace, E. Di Maio, and L. Nicolais, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, 689 (2005).
62. S. Gu, C. Zou, K. Zhou, and J. Ren, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 1648 (2009).

# *Nanocomposites of PLA/PP blends based on sepiolite*

**K. Nuñez, C. Rosales, R. Perera,  
N. Villarreal & J. M. Pastor**

**Polymer Bulletin**

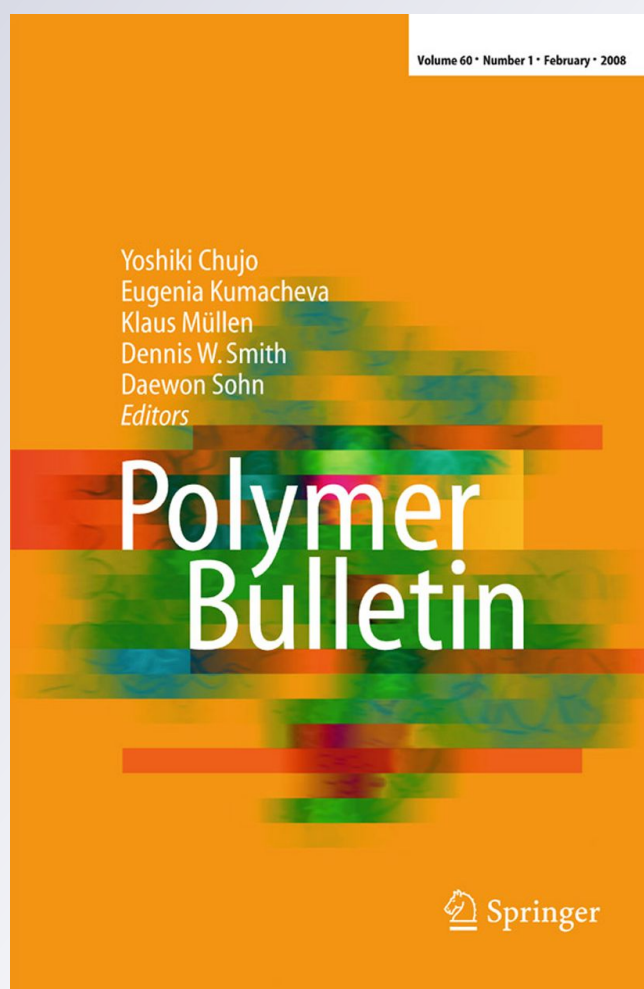
ISSN 0170-0839

Volume 67

Number 9

Polym. Bull. (2011) 67:1991-2016

DOI 10.1007/s00289-011-0616-7



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer-Verlag. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your work, please use the accepted author's version for posting to your own website or your institution's repository. You may further deposit the accepted author's version on a funder's repository at a funder's request, provided it is not made publicly available until 12 months after publication.**

## Nanocomposites of PLA/PP blends based on sepiolite

K. Nuñez · C. Rosales · R. Perera · N. Villarreal ·  
J. M. Pastor

Received: 2 February 2011 / Revised: 7 June 2011 / Accepted: 21 August 2011 /  
Published online: 14 September 2011  
© Springer-Verlag 2011

**Abstract** In the present study, the effectiveness of four polymers grafted with maleic anhydride used as compatibilizers in blends with poly(lactic acid) and its composites with sepiolite as matrices was evaluated in terms of transmission and scanning electron microscopy, oscillatory shear flow and tensile properties. Two polypropylenes were used as dispersed phases in the blends prepared in a corotating twin-screw extruder. Results showed that the compatibilized blends prepared without clay have higher susceptibility to isothermal degradation and higher tensile toughness than those prepared with sepiolite. The blend with the grafted metallocene polyethylene as compatibilizer exhibited the highest tensile toughness. The composites based on polyblends with polypropylene displayed lower tensile strength and Young's modulus values, increased values of elongation at break, tensile toughness, complex viscosity, and storage modulus compared to those of the nanocomposite of PLA. These results are related to the clay dispersion, to the type of morphology of the different blends, to the grafting degree of the compatibilizers, and to the migration of the sepiolite toward the PP interface.

**Keywords** Poly(lactic acid) · PP · Tensile toughness · Sepiolite · Nanocomposites · Blends

---

K. Nuñez · C. Rosales · R. Perera  
Dpto. de Mecánica, Universidad Simón Bolívar, Apdo 89000, Caracas 1081, Venezuela

K. Nuñez (✉) · R. Perera · J. M. Pastor  
Dep. de Física de la Materia Condensada E.I.I, Universidad de Valladolid, Paseo del Cauce 59,  
47011 Valladolid, Spain  
e-mail: karnun@cidaut.es

N. Villarreal · J. M. Pastor  
CIDAUT Foundation for Research and Development in Transport and Energy, Parque Tecnológico  
de Boecillo, 47151 Valladolid, Spain



## Introduction

It is difficult to design low cost materials that meet technical requirements for packaging, such as good mechanical, barrier, and biodegradation properties. Since packaging and containers with high barrier properties are usually made by co-extrusion, nanocomposite technology, and/or polymer blending are beneficial alternatives in designing products with the required properties for these applications [1, 2]. Poly(lactic acid) (PLA) is a biodegradable polymer with very low tensile ductility and poor barrier properties to water, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> [3]. On the contrary, polypropylene (PP) is a commodity low-cost polymer with high tensile ductility and good barrier properties to water. Hence, a material obtained blending a nanocomposite of PLA with PP could be an alternative to meet the desired requirements for different packaging applications, though immiscibility will result.

In immiscible polymer blends the morphology achieved depends, in general, on the blend composition, interfacial tension between the components, viscosity ratio, melt elasticity of the components, and processing history. It is now well established that the phase morphology of immiscible polymer blends without clays can be controlled by addition of compatibilizers, which can act as interfacial agents [4, 5]. PLA has been combined, for example, with other thermoplastics (PP, PA-6, PE, etc.) in order to improve its toughness [6–8]. On the other hand, most of the literature regarding PLA nanocomposites is devoted to lamellar layered silicates [1, 9–11]. Although there are few studies about polymer nanocomposites based in sepiolite, a high level of reinforcement was found in these nanocomposites [12, 13]. In addition, material parameters that can be controlled and which can have a profound influence on the nature and properties of the final nanocomposite blends include the type of clay, the choice of clay pre-treatment, the selection of the blend components, and the way in which the polymers are incorporated into the nanocomposite. Since clay nanocomposites can produce dramatic improvements in a variety of properties, it is important to understand the factors affecting the dispersion degree of the clay [1, 2]. Some immiscible blends of clay nanocomposites show lower dispersed particle sizes than similar blends without the nanofiller and compatibilizer agents.

Among the different mechanisms of compatibilization in those blends, the migration of the clay toward the blend interface where a solid barrier is formed that inhibits or prevents the coalescence of the dispersed polymer drops and/or the high viscosity of the nanocomposites that reduces the particle sizes are noteworthy [14]. Although nanocomposites of PLA with montmorillonite and sepiolite have been studied [13], the factors that influence or determine the sepiolite dispersion in blends of PLA with polyolefins have been less investigated. Therefore, the main goal of this article is to study the effectiveness of four polymers grafted with maleic anhydride (MA): a styrene/ethylene-butylene/styrene rubber, two PPs, and a metallocene polyethylene (PEm) as tensile toughening materials in nanocomposite blends with sepiolite, PLA as the matrix phase and polypropylene as the polymeric dispersed phase. The resultant materials were evaluated in terms of SEM and TEM morphology, and rheological and tensile properties determinations. Blends without clay were also evaluated for comparison purposes. The isothermal degradation of the materials was studied as well by dynamic rheometry at 200 °C.

## Experimental

### Materials

A poly(lactic acid) and two polypropylenes with different weight-average molecular weights (PP1 and PP2) were used as the continuous and dispersed phases in the blends, respectively. Four polymers functionalized with maleic anhydride (MA) were used as compatibilizing agents. Two of them were commercial grades: a styrene/ethylene-butylene/styrene rubber (SEBS-g-MA) from Shell Chemical (Kraton FG-1901) and a grafted polypropylene (PP3-g-MA). The remaining two were functionalized by us in our laboratory: the same polypropylene (PP1) used as dispersed phase and a metallocene polyethylene (PEm). In the PP1 and PEm grafting, maleic anhydride (MA, Riedel-de Haën) and dicumyl peroxide (DCP, Aldrich Chemical Company) were employed as the functionalization monomer and initiator, respectively, both used as received. The clay used for the preparation of the PLA nanocomposite blends was a commercial sepiolite with a fibrillar particle shape (Pangel HV CDT-11) supplied by Tolsa S.A. (Spain). The dimensions of a single sepiolite fiber vary between 0.2 and 3  $\mu\text{m}$  in length, 10–30 nm in width, and 5–10 nm in thickness, with an average aspect ratio of about 27 and a very high surface area (300  $\text{m}^2/\text{g}$ ) [15]. The sepiolite was not modified. The characteristics of the neat polymers employed are shown in Table 1.

### Functionalization of the PP in the internal mixer

To perform the functionalization of the PP1 and the PEm, an internal mixer or Rheomix made by Haake was employed. The reaction was carried out at 200  $^{\circ}\text{C}$ , in batches of 50 g (an 80% of the mixer capacity). The frequency of the rotors was set at 60 rpm, and the polymer was melted and mixed during 2 min. At that moment, the monomer (4 phr) was added and mixed for two more minutes at the same frequency. Then, the initiator was fed into the equipment and mixed for three additional minutes. Finally, the grafted product was discharged.

**Table 1** Characteristics of the neat materials

Material	Commercial name*	Supplier	$M_w \times 10^{-5}$ (g/mol)	MFI <sup>a</sup> (dg/min)
PLA	PLA2002D Natureworks	Cargill-Dow	2.10 <sup>b</sup>	5
PP1	PPJ300	Propilven	5.6 <sup>c</sup>	1.4
PP2	Moplen HP501L	Layondell Basell	3.9 <sup>c</sup>	6.0
PEm	Engage 8411	Du Pont-Dow	0.55 <sup>a</sup>	18
PP3-g-MA	Polybond 3200	Chemtura	–	115

Weight-average molecular weight ( $M_w$ ) and melt flow index (MFI)

<sup>a</sup> Reported by suppliers, <sup>b</sup> given by Signori et al. [16], and <sup>c</sup> determined by the Newtonian viscosity at 180  $^{\circ}\text{C}$  [17, 18]



## Preparation of the PLA composites (nPLA) and blends

The PLA composites and blends were prepared in a Berstorff (ECS-2E25) corotating intermeshing twin-screw extruder at 200 °C (die temperature) and 100 rpm. In the PLA composite preparation, all the blend components were fed through the first port of the extruder and the sepiolite through the second port. The solid materials were starved fed to the extruder by a solid feeder and the extrudates were cooled in a water bath and pelletized afterward. The test specimens for determining the properties were compression molded for 2.5 min at 200 °C. The PLA and its composites and blends without sepiolite were dried in a vacuum oven at 50 °C for 24 h before mixing and testing. The sepiolite clay was also dried before mixing at 100 °C for 4 h. Six PLA composites with sepiolite clay were prepared. Three of them were made with the polypropylene with the higher molecular weight (PP1) as dispersed phase and different compatibilizer agents (SEBS-g-MA and PP1-g-MA). In the other three composites, PP2 was employed as dispersed phase, and PP1-g-MA, PP3-g-MA, and a PEm-g-MA were used as compatibilizer agents. Therefore, six blends without sepiolite clay were also prepared for comparison purposes. Two proportions of the dispersed phases were also used in the PLA blends without sepiolite and in the PLA composites. The proportions and/or the compositions of the blends and composites are shown in Table 2.

## Characterization

The polyolefins grafted in our laboratory were analyzed by FTIR spectroscopy in order to determine the degree of maleic anhydride grafted onto them (grafting degree). Ungrafted monomer remaining from (or after) the reaction was removed by dissolving the grafted polyolefins in *o*-dichlorobenzene, followed by precipitation with acetone and by vacuum filtration. The final products (PP1-g-MA and PEm-g-MA) were vacuum dried at 70 °C for 48 h. Thin films were then obtained by compression molding at 200 °C and their FTIR spectra were recorded employing a Bruker FTIR-ATR Vertex 70 spectrometer, in the 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  wavelength range with a nominal resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ . The methodologies established by Nachtigall et al. [19] for grafted polypropylenes and that reported by Moad [20] for functionalized polyethylenes were employed to determine the grafting degree of the commercially available grafted PP (PP3-g-MA) and both polyolefins grafted by us. The melting and crystallization behaviors of the neat polymers were determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC) using a Mettler Toledo DCS 821/400. 10 mg of the samples were heated to 280 °C, held for 5 min at this temperature, then cooled to  $-20$  °C and heated again to 280 °C, at constant rates of 10 °C/min and under constant nitrogen flow. In all cases, second heating scans were used for analysis. The heats of crystallization for 100% crystalline materials were taken as 93, 293, and 207 J/g for PLA, PE, and iPP, respectively [21–23].

In addition, the neat polymers were subjected to oscillatory shear in a Haake RS-600 Rheometer over a frequency range of 1–100 rad/s at 200 °C. Isothermal time scans were also performed for up to 30 min at a fixed strain, at a temperature of 200 °C and frequencies of 3.14 and 6.28 rad/s for the neat PLA and 0.5 rad/s for the

**Table 2** Blends or composites prepared

Blend	Composition (PLA wt%)	Type of PP (wt%)	Compatibilizer agent and concentration (wt%)	Effective content of sepiolite (wt%) <sup>a</sup>
PLAPP1 1	80	PP1 (17)	PP1-g-AM (3)	–
PLAPP1 2	60	PP1 (34)	PP1-g-AM (6)	–
PLAPP1 S	80	PP1 (17)	SEBS-g-MA (3)	–
PLAPP2 A	80	PP2 (17)	PP3-g-AM (3)	–
PLAPP2 B	80	PP2 (17)	PEm-g-MA (3)	–
PLAPP2 C	80	PP2 (17)	PP1-g-AM (3)	–
nPLA	95	–	–	4.5
nPLAPP1 1	75	PP1 (17)	PP1-g-AM (3)	6.2
nPLAPP1 2	55	PP1 (34)	PP1-g-AM (6)	6.2
nPLAPP1 S	75	PP1 (17)	SEBS-g-MA (3)	5.0
nPLAPP2 A	75	PP2 (17)	PP3-g-AM (3)	4.1
nPLAPP2 B	75	PP2 (17)	PEm-g-MA (3)	3.9
nPLAPP2 C	75	PP2 (17)	PP1-g-AM (3)	3.6

<sup>a</sup> Determined by means of TGA at 600 °C

PLA, PLA nanocomposite (nPLA) and its blends and composites because of the thermo-oxidative degradation of the PLA with time at high temperatures. In order to analyze the morphology of the obtained materials, samples of the PLA composite and its blends were observed through Transmission Electron Microscopy (TEM), using a JEOL JEM 2000FX Electron Microscope, with an acceleration voltage of 200 kV. The specimens were prepared by ultramicrotomy (Ultracut S from Leica). Furthermore, the blend without clay prepared with PP1 as dispersed phase and SEBS-g-MA as compatibilizer agent (PLAPP1 S) was stained with osmium tetroxide (OsO<sub>4</sub>). On the other hand, the surface of cryogenically fractured specimens was observed by Scanning Electron Microscopy (SEM) in a Hitachi S-4700 Electron Microscope with 20 kV of accelerating voltage, after gold coating.

### Tensile properties

The tensile tests were performed using a Lloyd instrument at a crosshead speed of 1 mm/min at room temperature according to ASTM D-638 Standard Procedure. The PLA and its nanocomposites and blends were dried in a vacuum oven at 50 °C for 24 h before testing.

## Results and discussion

The main objective of this work was to study the effectiveness of four polymers grafted with maleic anhydride (MA) as tensile toughening materials in nanocomposite blends with sepiolite, PLA as the matrix phase and polypropylene as the

polymeric dispersed phase. To do so, it is important to bear in mind that the tensile properties of the PLA blends and composites are affected by their morphology, which is developed during blending. The process of blending involves the stretching of drop-like particles until fibers are formed, followed by the rupture of these filaments in order to form smaller drops. The coalescence of these drops would, in turn, create larger ones. The balance of these processes determines the final particle size which is controlled by the viscosity of the components (the viscosity ratio), the melt elasticity, shear stresses and rates in the matrix, the mobility of the interphase, and the surface tension, since a lower tension promotes the stretching of even smaller drops producing a very fine morphology. This lower tension is the result of the chemical reactions forming the interfacial copolymers. Owing to the presence of these copolymers, the coalescence rate decreases, since they immobilize the interphase, reducing the final particle size in immiscible polymer blends. The use of compatibilizer agents reduces the interfacial tension and improves the adhesion in polyblends without clay, affecting their final properties [4, 5].

In consequence, the grafting degree and viscosities of the functionalized materials, rheological behavior of the matrix and dispersed phase, and degradation and thermal properties of the blend components have to be determined. Moreover, material parameters that should be controlled in composite materials, include the type of filler and proportion, the choice of filler pre-treatment, the selection of the blend components, and the way in which the polymers are incorporated into the composite [4, 5]. In this study, a sepiolite clay was used as filler. On the other hand, nanoparticles can be defined as particles having (one or more) dimensions below 100 nm [1, 2, 10, 11]; in consequence, single fibers of sepiolite could be considered as nanoparticles. In addition, nanomaterials can be defined as materials having structured components with at least one dimension of less than 100 nm. If high dispersion of the sepiolite clay is obtained in the PLA and their blends, these materials could be considered nanocomposites. In several works [12, 13, 24, 25], the neat polymers with sepiolite were considered to be a nanocomposite because of the excellent distribution of the unmodified inorganic filler in its finest elemental units, even at concentrations as high as 5 wt%, with no indication of particle aggregations.

#### Grafting degree and rheological behavior of the compatibilizer agents

In order to study the influence of the phase interactions between the blend components, the grafting degree and the rheological behavior of the compatibilizer agents were determined. The grafting degrees of the commercial SEBS-g-MA and those of the three grafted polyolefins (PP1-g-MA, PP3-g-MA, and PEm-g-MA) are shown in Table 3. The polyolefins grafted by us (PP1-g-MA and PEm-g-MA) and the commercially available functionalized polypropylene (PP3-g-MA) have similar grafting degrees, while the SEBS-g-MA has the highest. Table 3 also shows the complex viscosity ( $\eta^*$ ) and storage modulus ( $G'$ ) at 10 rad/s of frequency for the grafted materials and for the neat PP1, PEm, and SEBS. The PP1-g-MA and SEBS-g-MA samples have lower viscosities and storage modulus values than their neat PP1 and SEBS counterparts. The complex viscosity ( $\eta^*$ ) as a function of frequency

**Table 3** Grafting degree, complex viscosity ( $\eta^*$ ) and storage modulus ( $G'$ ) at 200 °C and 10 rad/s of frequency, Young's modulus ( $E$ ) and tensile strength ( $\sigma_b$ ) of the neat and grafted materials

Material	Grafting degree (wt%)	$\eta^*$ at $\omega = 10$ rad/s (Pa s)	$G'$ at $\omega = 10$ rad/s (Pa)	$E$ (Pa)	$\sigma_b$ (Pa)
PP1	–	2915	10120	1450	25
PP1-g-MA	1.01 ± 0.02	420	1040	1450	23
PP3-g-MA	0.88 ± 0.02 (1.0 <sup>a</sup> )	24	–	1500	30
PEm	–	260	140	22	6.5
PEm-g-MA	0.82 ± 0.05	540	2280	22	6.5
SEBS	–	6147	40133	137	23
SEBS-g-MA	1.6 <sup>a</sup>	4615	22926	114	17

<sup>a</sup> Reported by suppliers

and the storage modulus ( $G'$ ) as a function of loss modulus ( $G''$ ) are also presented in Fig. 1 for the neat and grafted materials.

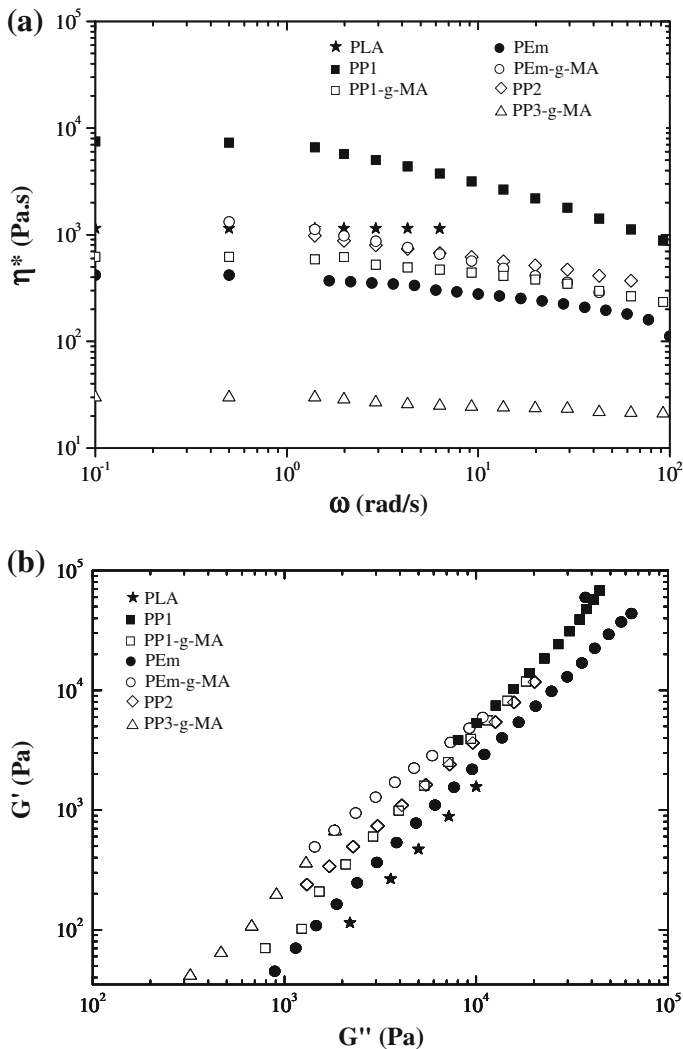
The rheological behavior of the grafted materials is a consequence of side reactions that also take place during the functionalization reactions (chain  $\beta$ -scissions, chain branching formation or chain extension). The PP1-g-MA has lower viscosity and storage modulus values than its neat PP1 counterpart at constant frequencies. This indicates a drastic reduction of the weight-average molecular weights when the PP1 and SEBS are grafted with MA (see Table 3). These reductions are a consequence of chain  $\beta$ -scissions on the PP1 and SEBS that took place during the grafting reaction [19, 26]. On the contrary, an increase in viscosity and storage modulus was obtained for the PEm-g-MA, when this grafted polyolefin is compared with its neat material (PEm), due to the formation of long chain branches during the functionalization reactions [20] (see Fig. 1b; Table 3). The commercial grafted PP (PP3-g-MA) has a very low value of the storage modulus at 10 rad/s of frequency; hence, it could not be measured at frequencies below that value.

### Isothermal degradation

In order to determine the rheological behavior for the PLA, its composites and blends without the influence of degradation effects in the measurements, isothermal time scans were performed in oscillatory shear flow at 200 °C and constant frequencies. According to the model of thermal degradation in a random chain scission mechanism for PDLA presented by Liu et al. [27], the influence of time in the PDLA molecular weight can be described according to the following expression:

$$M(0)/M(t) - 1 = M_0 K_x t / W \quad (1)$$

where  $W$  is the molecular weight of the polymer repeating unit,  $K_x$  is the thermal degradation rate constant, and  $M(0)$  and  $M(t)$  are the molecular weights of the PDLA at zero time and  $t$ , respectively. On the other hand, the influence of the



**Fig. 1** **a** Complex viscosity ( $\eta^*$ ) as a function of frequency, and **b** storage modulus ( $G'$ ) as a function of loss modulus ( $G''$ ) of the blend components at 200 °C

weight-average molecular weight ( $M_w$ ) in the Newtonian viscosity ( $\eta_0$ ) for linear homopolymer is well known [17]:

$$\eta_0 = A M_w^b \tag{2}$$

where  $A$  and  $b$  are constants at isothermal conditions, and the value of  $b$  is about 3.4–3.5. Combining Eqs. 1 and 2, the complex viscosity ( $\eta^*(t)$ ), at time  $t$  can be expressed as a function of time:

$$(\eta^*(t))^{-1/b} = (\eta^*(0))^{-1/b} + M_0 K_x (\eta^*(0))^{-1/b} t / W \tag{3}$$

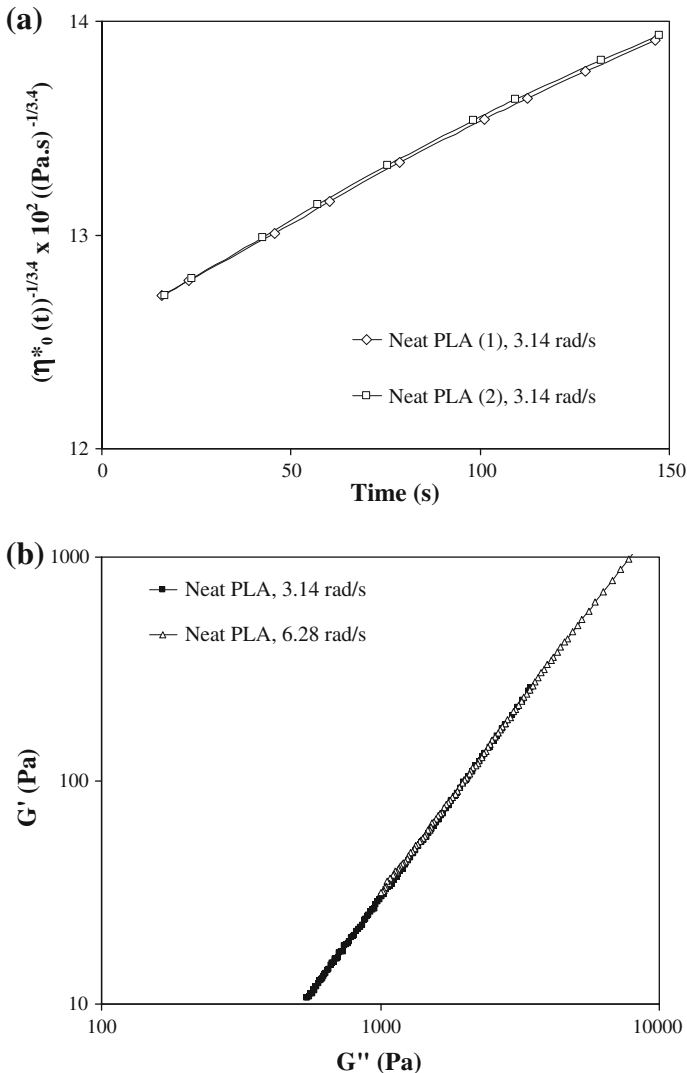
To study the degradation using these equations, isothermal time scans were performed in oscillatory shear flow for up to 30 min at a fixed strain, at a temperature of 200 °C, and frequencies of 3.14 and 6.28 rad/s. The good linearity (regression coefficient of 0.997) of the  $(\eta^*(t))^{-1/b}$  versus time curves at short time values (before 150 s) for the PLA at 3.14 rad/s of frequency (Fig. 2a) shows that the kinetics of the PLA isothermal degradation reactions was mainly a random chain splitting process and the complex viscosity at zero time ( $\eta^*(0)$ ) can be determined by the intercept of this linear relationship. In a similar way, the viscosity value at 200 °C, 6.28 rad/s of frequency and zero time was calculated. These values and storage modulus at zero time ( $G'(0)$ ) at both frequencies are shown in Table 4. The storage modulus ( $G'(t)$ ) versus the loss modulus ( $G''(t)$ ) curves (at different times) are presented in Fig. 2b. Similar  $G'$  versus  $G''$  curves were obtained at both frequencies because the relationship between  $G'$  and  $G''$  does not depend on the weight-average molecular weights in linear homopolymers [12].

On the other hand, the influence of time in the complex viscosity curves of neat PLA and its blends without clay and the PLA nanocomposite (nPLA) at a frequency of 0.5 rad/s can be observed in Fig. 3. In order to calculate the loss modulus ( $G''(0)$ ) and the complex viscosity ( $\eta^*(0)$ ) at zero time and 0.5 rad/s of frequency for the PLA and its blends without clay after processing, the data obtained between the time limits of 0–30 min were fitted to high order polynomial equations. The storage modulus at zero time ( $G'(0)$ ) was calculated by the following expression at 0.5 rad/s of frequency:

$$\eta^*(0) = \left( (G''^2(0) + G'^2(0))^{0.5} \right) / 0.5 \quad (4)$$

High regression coefficients (0.99) were obtained in these high order polynomial expressions with a reduction in the loss modulus ( $G''$ ), in the storage modulus ( $G'$ ), and in the complex viscosity ( $\eta^*$ ) with time for the PLA and its blends without clay where the dynamic rheological parameters found at zero time are shown in Table 4. The viscosity values of the PLA obtained by the thermal degradation model and that for the high order polynomial equations at 3.14 and 6.28 rad/s of frequencies are very similar. The dynamic rheological parameters at 0.5 rad/s of frequency for the PLA nanocomposite and PLA composites are also presented in Table 4. To obtain the viscosity and storage modulus values at 0.5 rad/s of frequency for these PLA composites, an average of the values at each time was calculated in the evaluated range of time where thermal-stability in the rheometer was found (about 7 min). In addition, polypropylenes (PP1 and PP2) showed a high thermal stability at 0.5 rad/s of frequency and 200 °C in the evaluated time range.

A reduction of the viscosity and storage modulus values with time was found for the neat PLA and PLA blends without sepiolite because of the thermo-oxidative degradation of the neat PLA and PLA matrices of the blends in the dynamic rheometer at 200 °C. However, a lower variation of the viscosity with time was found for the PLA blends than that of neat PLA due probably to the presence of the PPs phases with a higher thermal stability. The complex viscosity and storage modulus values at zero time and 0.5 rad/s of frequency of the blends without clay (PLAPP1 1, PLAPP1 S, and PLAPP2 C) must be related to their morphology and/or



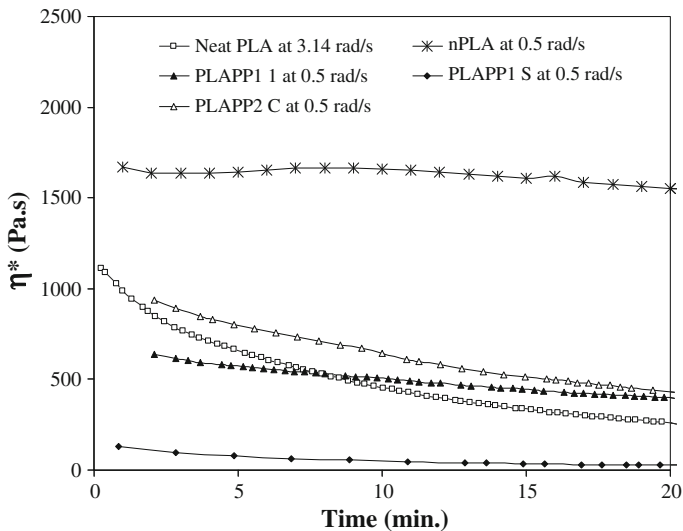
**Fig. 2** **a**  $(\eta^*_0(t))^{-1/3.4}$  as a function of time at 3.14 rad/s and 200 °C for samples (1) and (2), and **b** storage modulus ( $G'$ ) as a function of loss modulus ( $G''$ ) at different times of the neat PLA at 200 °C and 3.14 and 6.28 rad/s of frequencies

the degradation of their corresponding PLA matrices during their processing. The influence of the blend morphology on the rheological properties of the PLA blends and composites at zero time (without the influence of the thermo-oxidative degradation in the measurements) and at a constant frequency will be presented at the end of the section of tensile properties and rheological behavior of the PLA blends and composites, because of the influence of the blend morphology and interactions between the phases in these results.

**Table 4** Dynamic rheological parameters at zero time and 200 °C

Material	$G'(0)$ (Pa)	$G''(0)$ (Pa)	$\eta^*(0)$ (Pa s)	$\eta^*(0)$ (Pa s) from thermal degradation model
PLA at 3.14 rad/s	263	3592	1147	1148
PLA at 6.28 rad/s	870	7178	1151	1140
PLAPP1 1 at 0.5 rad/s	84	362	743	–
PLAPP1 2 at 0.5 rad/s	50	359	725	–
PLAPP1 S at 0.5 rad/s	17	72	148	–
PLAPP2 A at 0.5 rad/s	127	570	1161	–
PLAPP2 C at 0.5 rad/s	111	571	1170	–
nPLA at 0.5 rad/s	124 ± 17	798 ± 45	1615 ± 95	–
nPLAPP1 1 at 0.5 rad/s	340	895	1915	–
nPLAPP1 2 at 0.5 rad/s	1615 ± 114	2355 ± 108	5712 ± 105	–
nPLAPP1 S at 0.5 rad/s	1375 ± 86	1076 ± 174	3492 ± 102	–
nPLAPP2 C at 0.5 rad/s	2474 ± 205	3566 ± 202	8680 ± 202	–
PP1 at 0.5 rad/s	998 ± 25	3162 ± 10	6632 ± 16	–
PP2 at 0.5 rad/s	163 ± 15	798 ± 25	1987 ± 23	–

Storage modulus ( $G'(0)$ ), loss modulus ( $G''(0)$ ), and complex viscosity ( $\eta^*(0)$ )



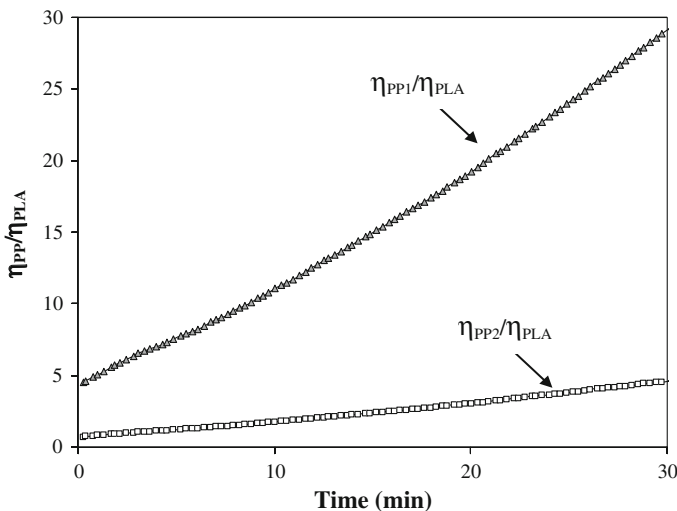
**Fig. 3** Complex viscosity ( $\eta^*$ ) as a function of time of the neat PLA, PLA nanocomposite (nPLA) and blends without sepiolite (PLAPP1 S, PLAPP1 1, and PLAPP2 C) at 200 °C

No substantial changes in the complex viscosity with time for the PLA nanocomposite (nPLA), and nPLAPP1 S, nPLAPP1 2, and nPLAPP2 C composites were obtained before 7 min. This increase in the thermo-oxidative stability of the composites at 200 °C and times lower than 7 min could be attributed to the physical



barrier to  $O_2$  by the well dispersed sepiolite in these materials, as it will be seen later, and to the interactions between the hydroxy groups of the sepiolite clay and the carbonyl groups of PLA in the PLA nanocomposite (nPLA) or the carbonyl groups of the different compatibilizer agents employed in the blends preparation that provided a barrier effect to the PLA reactive groups in its thermal degradation. Zhou and Xanthos [28] obtained that the PLA degraded 41.2% (determined by viscosity molecular weight) on melt processing compared to the neat PLA. However, the addition of MMT-Na+ or the organomodified layered clay limited this degradation to only 22.1 or 19.6%, respectively. The viscosity ratios of the blend components ( $\eta_{PP1}/\eta_{PLA}$ , and  $\eta_{PP2}/\eta_{PLA}$ ) at 200 °C and 3.14 rad/s of frequency as a function of time are presented in Fig. 4. An increase of these viscosity ratios with time was obtained due to the low thermal stability of PLA under thermo-oxidative degradation in a dynamic rheometer at 200 °C and low frequencies. The higher viscosity ratio of the blend components with PP1 are due to the higher viscosities of the PP1 than those of PP2 (see Fig. 1a). The complex viscosity ( $\eta^*$ ) as a function of frequency and the storage modulus ( $G'$ ) as a function of the loss modulus ( $G''$ ) of the neat materials at 200 °C are presented in Fig. 1 for the blend components.

The viscosities of the neat PP1 and its grafted sample (PP1-g-MA), PP2, metallocene polyethylene (PEm) and its grafted material (PEm-g-MA) decreased as the frequency increased, indicating a pseudoplastic behavior (Fig. 1a). Neat PLA shows a characteristic homopolymer-like terminal flow behavior, expressed by the Newtonian behavior and the power law  $G' \propto G''^2$  (i.e., terminal zone slope is about 2) at 200 °C. Similar results were obtained by Kim et al. [17]. The complex viscosities at 200 °C presented in Table 4 for the neat PLA without thermo-mechanical degradation are practically the same at 3.14 and 6.28 rad/s of



**Fig. 4** Viscosities ratios of the blend components ( $\eta_{PP1}/\eta_{PLA}$  and  $\eta_{PP2}/\eta_{PLA}$ ) as a function of time at 200 °C and 3.14 rad/s of frequency

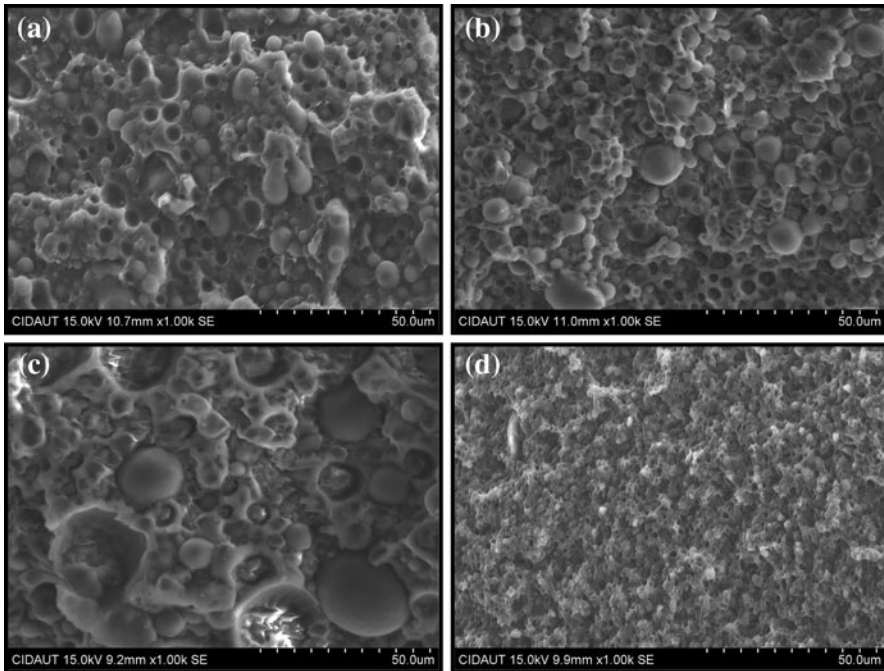
frequencies. The low shear thinning characters, viscosities and storage moduli, and the high melt flow index of the neat metallocene polyethylene (PEm) are in agreement with its low molecular characteristics (weight-average molecular weight and molecular weight distribution). Owing to its highest weight-average molecular weight and lowest melt flow indexes values (MFI), the neat PP1 sample is more viscous with a higher shear thinning character than its grafted counterpart and the PP2 neat material [17, 26]. The relationship between  $G'$  and  $G''$  does not depend on the molecular weight, temperature, and blend composition (in homopolymers with narrow molecular weight distribution and in miscible blends). On the contrary, this plot is very sensitive to the polymer molecular weight distribution in iPP and to the presence of long-chain branching in polyethylenes [17]. Hence, the similar  $G'$  versus  $G''$  curves obtained for both neat polypropylenes (PP1 and PP2) and the grafted PP1 (PP1-g-MA). The higher storage modulus of PEm-g-MA (Fig. 1b) than that of neat PEm, at constant loss modulus could be attributed to the presence of long-chain branching content in the former.

On the other hand, the thermal properties of the blend components: glass transition temperature, melting peak temperature, melting enthalpy, and crystallinity degree are reported in Table 5. Neat PLA has a very low melting enthalpy and crystallinity degree because of its rigid backbone and the presence of sepiolite does not affect the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the PLA matrix, which occurs at approximately 64 °C. A weak crystallization exotherm was detected followed by a melting endotherm also at 153 °C in the heating scan, as well as an increase in the melting enthalpy (11.9 J/g) when sepiolite was added to PLA. We assume that the high dispersion of sepiolite increased the nucleation density for the crystallization of PLA as has been previously reported by Fukushima et al. [13]. Similar results were obtained by Tartaglione et al. [25] in their nanocomposites of polypropylene (PP) and poly (butylene terephthalate) (PBT) with sepiolite. Nonetheless, little influence on the crystallinity degree of polyamide-6 nanocomposites with sepiolite was found by Xie et al. [12] and Bilotti et al. [29]. The broad melting range for the neat metallocene polyethylene (PEm) in the second heating scan is a consequence of its high comonomer content (1-octene). In some cases, the melting range for copolymers with a very high comonomer content extends to very low temperatures (in the range of –20 to –40 °C) and almost overlaps the glass transition

**Table 5** Thermal properties of the blend components

Material	$T_g \pm 2$ (°C)	$T_m \pm 2$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$C$ (%)	$\Delta T$ (°C)
PLA	64	153	1.7	–	145–170
nPLA	64	155	11.9	–	145–170
PEm	–	78	76	27	–15–90
PP1	–	169	94	48	80–190
PP2	–	167	96	49	80–190
PP3-g-MA	–	165	99	51	80–180

Glass transition temperature ( $T_g$ ), melting peak temperature ( $T_m$ ), melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ), crystallinity degree ( $C$ ), and melting temperature range  $\Delta T$



**Fig. 5** SEM micrographs of the PLA composites. **a** nPLAPP1 1, **b** nPLAPP2 A, **c** nPLAPP2 B, and **d** nPLAPP2 C

temperature. The low melting enthalpy indicates that the PE<sub>m</sub> have also very low degrees of crystallinity due to the high level of short-chain branching (SCB) [23]. Finally, the neat polypropylenes display sharper melting and crystallization peaks, characteristics of these polymers [22].

#### Morphology of the blends and composites by SEM and TEM

Figure 5 depicts the morphology of the PLA composites whose dispersed phases are PP1 and PP2. The number-average-diameter ( $D_n$ ) of the dispersed phase particles, the ratio between the weight-average and the number-average particle diameters ( $D_w/D_n$ ) of all studied blends are presented in Table 6. Although four grafted polymers (PP1-g-MA, PP3-g-MA, PE<sub>m</sub>-g-MA, and SEBS-g-MA) were used as compatibilizer agents in these blends and composites, no morphological evidence of good adhesion between the matrix and the dispersed phases can be seen. During the cryogenically fracture process employed in the surface preparation for SEM characterization, many domains have been pulled away from their previous positions and they remain as empty holes and the particle sizes of the dispersed phases obtained in the blends and composites were very large. Nevertheless, some evidence of interactions between the phases is found in these blends due to their higher tensile toughness than that of neat PLA, as it will be presented later.

**Table 6** Number-average diameter ( $D_n$ ), ratio of weight-average to number-average diameters ( $D_w/D_n$ ), and tensile properties

Material	$D_n$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_w/D_n$	$E$ (MPa)	$\sigma_y \pm 4$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	$\sigma_b \pm 3$ (MPa)	EF ( $\text{MJ/m}^3$ )
PLA	–	–	$2893 \pm 46$	–	$2.2 \pm 0.5$	41	$0.48 \pm 0.05$
PP1	–	–	$1450 \pm 95$	25	–	–	–
PP2	–	–	$1500 \pm 124$	34	–	–	–
PLAPP1 1	9.6	1.1	$2290 \pm 15$	25	$30 \pm 2$	17	$6.2 \pm 0.5$
PLAPP1 2	Co-continuous morphology	–	$2039 \pm 70$	18	$19 \pm 3$	24	$3.3 \pm 0.23$
PLAPP1 S	22	1.4	$2525 \pm 26$	38	$48 \pm 4$	35	$15 \pm 2$
PLAPP2 A	8.9	1.2	$2240 \pm 64$	30	$53 \pm 7$	28	$13 \pm 2$
PLAPP2 B	5.8	1.5	$2250 \pm 57$	27	$113 \pm 15$	39	$33 \pm 4$
PLAPP2 C	8.1	1.1	$1996 \pm 103$	35	$77 \pm 10$	29	$15 \pm 2$
nPLA	–	–	$3636 \pm 108$	–	$1.8 \pm 0.1$	55	$0.62 \pm 0.04$
nPLAPP1 1	4.4	1.4	$2404 \pm 10$	28	$10 \pm 2$	27	$2.3 \pm 0.2$
nPLAPP1 2	Co-continuous morphology	–	$2297 \pm 15$	22	–	21	–
nPLAPP1 S	–	–	$2713 \pm 98$	36	$15 \pm 2$	34	$4.7 \pm 0.5$
nPLAPP2 A	3.4	1.1	$3123 \pm 64$	32	$13 \pm 2$	45	$5.6 \pm 0.5$
nPLAPP2 B	13	1.5	$2459 \pm 58$	28	$19 \pm 3$	33	$6.2 \pm 0.6$
nPLAPP2 C	–	–	$2641 \pm 98$	47	$12 \pm 3$	31	$3.8 \pm 0.5$

Young's modulus ( $E$ ), yield stress ( $\sigma_y$ ), tensile strength ( $\sigma_b$ ), elongation at break ( $\epsilon_b$ ), and tensile toughness (EF)

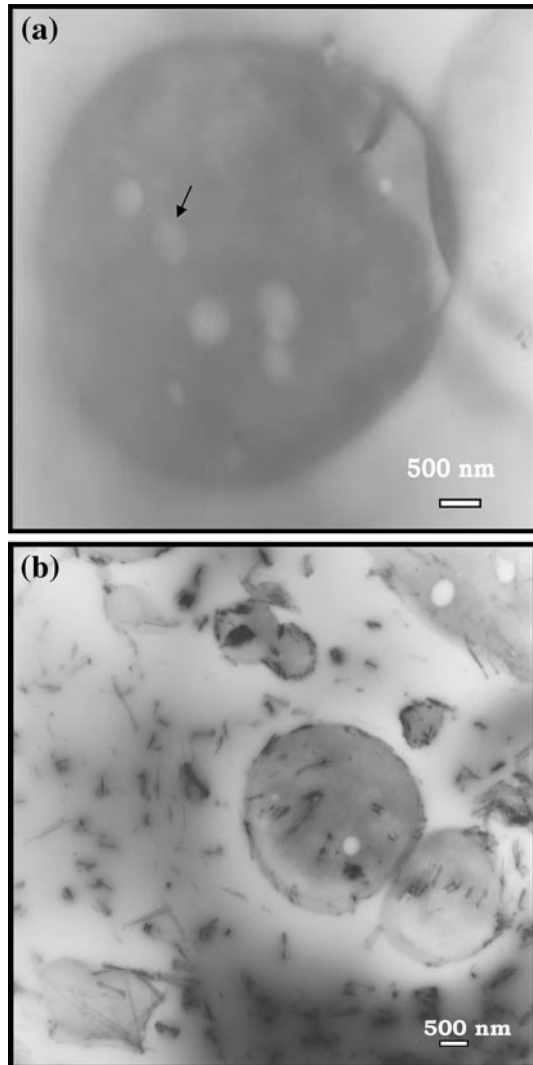
The isothermal degradation of the neat PLA presented before (Figs. 2, 3) was made in the dynamic rheometer under isothermal conditions at low frequencies. Nevertheless, the PLA thermo-mechanical degradation in the extruder must be different because the processing conditions are non-isothermal and very different shear rates can be found in each element of the screw configuration. Therefore, hydrolysis reactions of the PLA matrix could be taken place because of the PLA moisture absorption in the feed hopper of the extruder, although the PLA and its blends and composites were dried before blending. Without thermo-mechanical degradation of PLA in the extrusion process, the viscosity ratio of the blend components ( $\eta_{PP1}/\eta_{PLA}$ ) should be lower than 1 at 200 °C and higher shear rates (kneading elements in the extruder) because of the higher pseudoplastic character of the PP1 dispersed phase than that of PLA. But this viscosity ratio should lower than 1 at high shear rates in the blends with PP2 as dispersed phase. Nonetheless, the reduction of the PLA viscosity by thermo-mechanical degradation and/or hydrolysis reactions in the extruder increases these viscosities ratios along the extruder sections. The influence of processing conditions during melt extrusion on the degradation of poly (lactic acid) has been already investigated [16, 27–31]. This degradation is influenced by the temperature, residence time in the extruder (screw rotation speed and mass flow rate), and the moisture content. Taubner and Shishoo [31] found a reduction in shear viscosity of about 50% at 230 °C and

120 rpm for the samples conditioned at 65% of relative humidity (RH) before measurements.

In polymer blends research, the drop breakup phenomenon has been studied extensively but the effect of the degradation (chain scission reactions) of the continuous phase (PLA) during the mixing process has not been fully explored [4, 5, 16]. In the extrusion process, the shear viscosity of PLA (matrix) is reduced and a negative effect on the dispersion of the minority phase (PPs) should be expected. Then, there is an enhancement of the viscosities ratios ( $\eta_{PP1}/\eta_{PLA}$  and  $\eta_{PP2}/\eta_{PLA}$ ) and a reduction of the matrix shear stress with time. Consequently, an increase of the droplet sizes of the dispersed phase should be obtained. This explains the large sizes of the dispersed phases in the blends without sepiolite clay (Table 6). On the other hand, it has been reported that SEBS-g-MA is an efficient emulsifying agent in PP/PA-6 blends and number-average diameters of the dispersed phases lower than 1  $\mu\text{m}$  have been found in these blends. These results have been explained by the emulsifying process where the SEBS-g-MA compatibilizer agent migrates to the melted dispersed phase and a copolymer is formed at the interface that reduces the coalescence of the dispersed phase droplets [4, 5, 32–36]. Nonetheless, in this study, PP1-g-MA seems more efficient than SEBS-g-MA in emulsifying PLAPP1 blends, although one would expect the material with the highest grafting degree to be more reactive toward the PLA (see Table 3). In that sense, the thermal properties of the blend components should have some influence in the morphology of these blends [35].

The mixing of semi-crystalline polymers with different melting temperatures and rheological behavior in extruders is very complex. All the blend components were added together in the first part of the extruder. In the first stage of the extrusion process, the polymer with the lower melting and/or plasticating temperatures forms the continuous phase and in subsequent stages, a phase inversion takes place where the majority phase forms the continuous phase [35]. Since most polymers are immiscible, compatibilizer agents have to be used in blend preparations. It is well known that the compatibilization of immiscible polymer blends could be achieved by adding grafted rubbers that play a role similar to that of emulsifiers in liquid emulsions, as it was said before [4, 5, 32–37]. The PEm-g-MA compatibilizer agent has the lowest melting temperature range from  $-15$  to  $90$   $^{\circ}\text{C}$  and the SEBS-g-MA is an amorphous material with high plasticating temperatures ( $180$ – $200$   $^{\circ}\text{C}$ ). In the TEM micrographs of the PLAPP1 S blend (Fig. 6a), the presence of inclusions in the interior of the large dispersed phase particles can be seen. The  $\text{OsO}_4$  agent only stains the polyolefin phase (PP1). These inclusions are considered to be SEBS-g-MA particles trapped within the PP phase like in “salami” morphology because of the differences between the melting and/or plasticating temperatures of the blend components. In the PLAPP1 S blend, the PP melts first (melting range  $80$ – $190$   $^{\circ}\text{C}$ ) with the SEBS-g-MA dispersed in this PP1. When all blend components are melted or plasticated and the phase inversion has taken place, there is a migration of the SEBS-g-MA from both blend components (PLA and PP1) toward the interface and inclusions of SEBS-g-MA in PP1 and presence of this compatibilizer in the interface result.

**Fig. 6** TEM micrographs of the PLA blend and composite with SEBS-g-MA. **a** Without sepiolite (PLAPP1 S) stained with  $\text{OsO}_4$  agent, and **b** with sepiolite (nPLAPP1 S sample) without staining agent



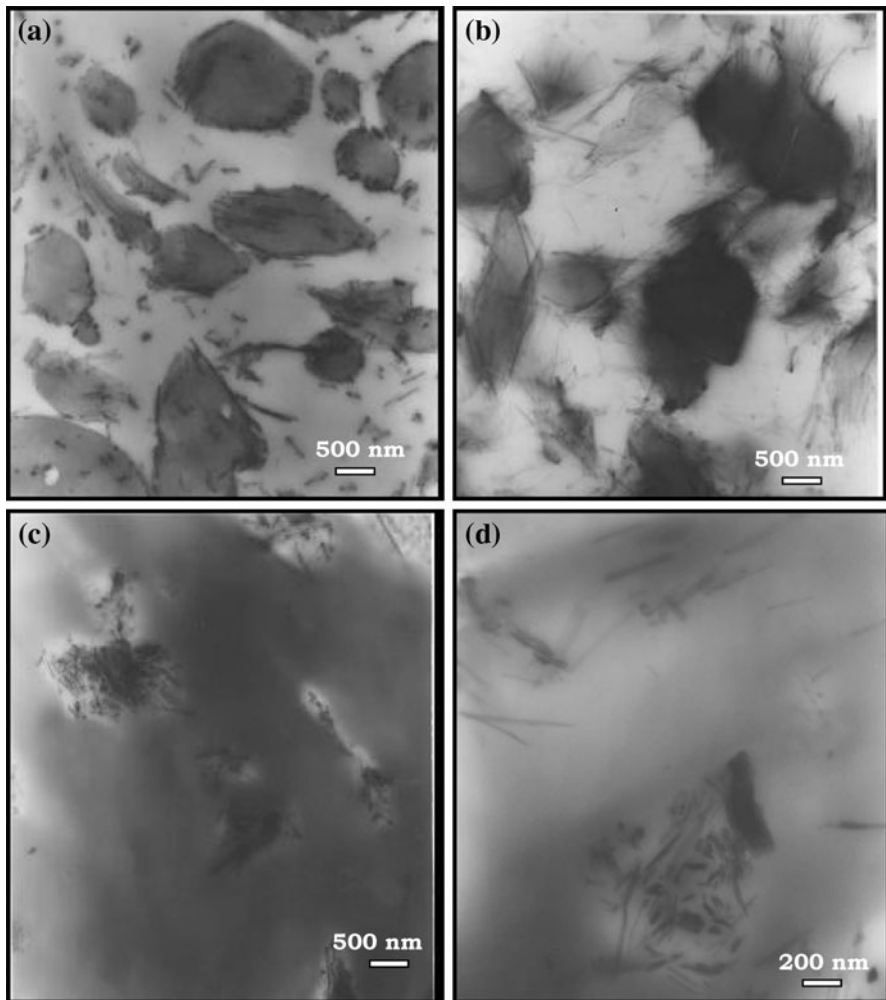
This type of morphology also affects the dispersion of the minor component in PLAPP1 S blend because of its influence on the dispersed phase rheological properties (SEBS-g-MA inside PP1 droplets). Furthermore, there is less amount of SEBS-g-MA available for compatibilization. Then, the efficiency as emulsifying agent of this compatibilizer is reduced. Also, the high concentration of maleic anhydride of the SEBS-g-MA sample in the extruder may induce a higher thermal degradation of the PLA and as a consequence the highest sizes of the dispersed phase in the PLAPP1 S blend (Table 6). However, in the PLAPP1 1, PLAPP2 A, and PLAPP2 C blends, the dispersed phases and the compatibilizer agents melt together (see Tables 2, 5). It is important to point out that the grafting degree of PP1-g-MA, PP3-g-MA, and PEm-g-MA constituting the compatilizer agents is very

similar and lower than that of the SEBS-g-MA sample (Table 3). Thus, the similar particle sizes of the dispersed phase for the PLAPP2 A and PLAPP2 C blends prepared with the same dispersed phase (PP2). The larger droplet sizes of PLAPP1 than those of PLAPP2 A and PLAPP2 C could be ascribed to the higher viscosity ratio of the former. The smallest particle size, in the blends without clay, was found for the PLAPP2 B and the largest one for the PLAPP1 S blend. The PEm-g-MA, used as compatibilizer agent in the PLAPP2 B blend is the component that melts first in the extrusion process (melting range from  $-15$  to  $90$  °C). When all blend components are melted or plasticated and the phase inversion have taken place, there is a migration of the PEm-g-MA to the PP2 dispersed phase. Thus, the PEm-g-MA material is an efficient emulsifying agent in the PLAPP2 B blend. Nonetheless, small particle sizes of the dispersed phase in this blend without clay could not be obtained because of the enhancement of the components viscosity ratio ( $\eta_{PP2}/\eta_{PLA}$ ) and the reduction of the PLA matrix shear stress along the extruder.

In this research, all the components of the blends were fed through the first port of the extruder and the sepiolite clay (dried before mixing) through the second port. TEM micrographs are shown in Figs. 6b, and 7a, b for the nPLAPP1 S and nPLAPP1 1 in order to analyze the clay dispersion and where it was placed. As can be seen, the morphology of these composites is rather complex because several kinds of particles are shown. These TEM micrographs seem to indicate that the clay resides in the PLA phase and in the PP interface, due probably to the sequence of addition of the components in the extruder and the polar character of the interfaces (SEBS-g-MA and PP1-g-MA). In Figs. 6b and 7a, b single fibrils (about 20 nm of diameter) and some agglomerates of clay with variable dimensions can be seen in both phases (PLA and compatibilizer agent). In both composites (nPLAPP1 S and nPLAPP1 1), the sepiolite clay exhibits nano-dispersed structures with a similar aspect ratio of about 26. In consequence, nPLAPP1 S and nPLAPP1 1 samples could be considered as nanocomposites. In several works [12, 13, 24, 25], the neat polymers with sepiolite were considered to be a nanocomposite because of the excellent distribution of the unmodified inorganic filler in its finest elemental units, even at concentrations as high as 5 wt%, with no indication of particle aggregations. Nonetheless, sepiolite clay agglomerates can be seen in Fig. 7c, d in the nPLAPP2 B composite. The PEm-g-MA (compatibilizer used in this blend) is the material that is first melted in the blending process, as it was said before, and there could be a migration of the sepiolite clay to this melted compatibilizer agent. It was reported that due to the discontinuity of the external silicate sheet, a significant number of silanol groups (SiOH) are present at the whole external surface of the sepiolite [38]. Some particles could be located in this phase because of favorable polymer-particle interactions (hydroxyl groups of the sepiolite and carbonyl groups of the PEm-g-MA compatibilizer agent) [12].

On the other hand, the morphologies of the PLA composites are quite different to that of PLA blends without sepiolite. The smallest particle sizes in the PLA composites were found for the nPLAPP1 C and the largest one for the nPLAPP2 B sample. SEM micrographs of PLA composites (nPLAPP1 1, nPLAPP2 A, nPLAPP2 B, and nPLAPP2 C samples) are presented in Fig. 5. A reduction of the dispersed phase particles can be seen for nPLAPP1 1, nPLAPP1 S, nPLAPP2 A, and





**Fig. 7** TEM images of the PLA composites with sepiolite without staining agent. **a** nPLAPP1 S, **b** nPLAPP1 I, **c** nPLAPP2 B, and **d** nPLAPP2 B at higher magnification

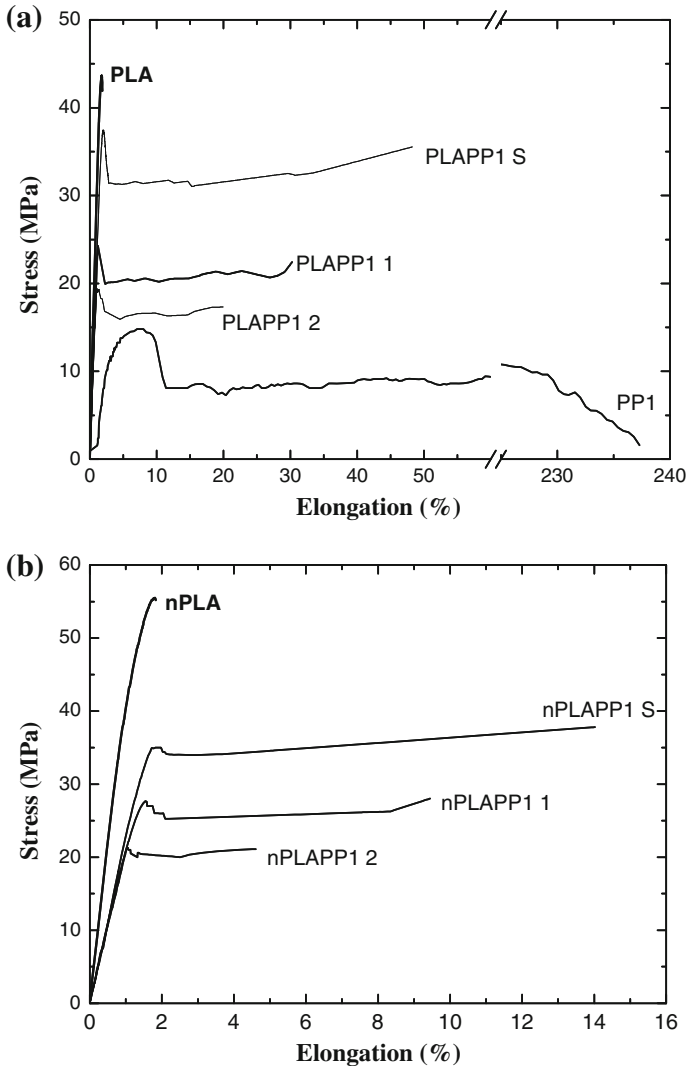
nPLAPP2 C composites compared to those in blends without clay (Fig. 5; Table 6). The lower droplet sizes of the dispersed phase for the blends with sepiolite, except for the nPLAPP2 B blend, could be due to the higher viscosity of the PLA nanocomposites and/or higher thermal stability of the nanocomposite at 200 °C (see Table 4). The viscosity ratio of the blend components could be lower than one at high shear rates and a reduction of the sizes of the dispersed phase could be obtained due to the high matrix shear stresses in the extrusion process. Also, the high viscosity of the matrix and the localization of clay at the matrix-dispersed phase interface form a solid barrier that inhibits or prevents the coalescence of the drops [14, 39–41]. Nonetheless, an increase of the dispersed phase particles can be seen for nPLAPP2 B composite compared to those in PLAPP2 B blend without clay

(Table 6; Fig. 7c, d). This result could be due to the migration of the sepiolite clay toward the compatibilizer agent (PEm-g-MA) reducing its emulsifying efficiency and an increase of the dispersed phase particles sizes is obtained. On the other hand, ungrafted monomer (MA) remaining from (or after) the functionalization reactions performed in our laboratory was not completely removed from the grafted materials (PP1-g-MA and PEm-g-MA) used in the mixing procedure, because the grafted products were only washed with acetone. This ungrafted material could promote additional grafting of these samples and/or PLA matrix degradation reactions during the mixing process, which could explain the lower sizes in the nPLAPP2C composite than those of nPLAPP2 A.

Finally, when two immiscible polymers are compounded in mixing equipments, two types of blend morphologies are often observed: dispersed morphology and co-continuous morphology. This last morphology is an unstable intermediate morphology that eventually is transformed into a dispersed morphology at long times for asymmetric blend compositions. This transient co-continuous morphology is influenced by the blend components ratio, thermal properties, rheological behavior, and the processing conditions and equipment employed [35]. A co-continuous morphology was observed for the PLAPP1 2 and nPLAPP1 2 samples (not shown here) because of the high proportion of the PP1 as dispersed phase and the insufficient amount of compatibilizer agent. Hence, a deterioration of the mechanical properties of these blends (Table 6) is obtained.

#### Tensile properties and rheological behavior of the PLA blends and composites

Table 6 shows the tensile properties, Young's modulus ( $E$ ), tensile stress at yield ( $\sigma_y$ ), tensile strength ( $\sigma_b$ ), elongation at break ( $\epsilon_b$ ), and tensile toughness (the energy consumed during the deformation, EF) of the studied materials. The stress versus elongation curves of the PLA, PP1 and their blends and composites are presented in Fig. 8. Furthermore, the complex viscosity ( $\eta^*(0)$ ), storage modulus ( $G'(0)$ ), and loss modulus ( $G''(0)$ ) at zero time (without degradation effects in the measurement), 200 °C and 0.5 rad/s of frequency are presented in Table 4. The PLA sample is a fragile material with high Young's modulus and tensile strength. In order to balance this behavior, a polyolefinic phase (PP) was incorporated to the PLA. Since PPs added as dispersed phases have lower Young's modulus, tensile strength, and higher viscosity than those of PLA, the blends without sepiolite must also have lower Young's modulus, tensile strength than those of PLA. In addition, all the studied PLA blends and composites display a yield stress, and higher elongation at break and tensile toughness than those of neat PLA and the nanocomposite of PLA (nPLA). The composition of the blends and their morphology, and the properties of the blend components are also important factors to be taken into consideration when discussing their tensile and rheological properties. Moreover, the degree of functionalization and tensile properties of the compatibilizer agent also affect the mechanical behavior as a consequence of the adhesion between the phases and cavitations process [4, 5, 32–37]. Both grafted PPs have higher Young's modulus and tensile strength than the grafted PEm and similar grafting degree (see Table 3).



**Fig. 8** Stress-elongation curves at room temperature of neat PLA, its blends and composites with PP1 as dispersed phase. **a** neat PLA and its blends and **b** PLA composites

Then, the effectiveness of PP1-g-MA and PP3-g-MA as toughening agents should be lower than that of PEm-g-MA [32, 33, 37].

From the morphology point of view, blends without sepiolite with 17 wt% of PP such as that of PLAPP1 1 have lower tensile strength and toughness, and viscosity and storage modulus values than those of PLAPP2 C sample, prepared with the same compatibilizer agent (PP1-g-MA), due to the larger particle sizes of the dispersed phase in the former. The blend with PP2 as the dispersed phase prepared with PEm-g-MA (PLAPP2 B) has the highest tensile strength and tensile toughness due to its morphology and the tensile properties of the compatibilizer agent employed.

Nevertheless, reductions of 21 and 5% of the tensile modulus and tensile strength, respectively, compared to PLA were obtained. On the other hand, the highest grafting degree of the SEBS-g-MA increases the interactions between the blend components and an increase in the tensile properties could be expected. Nonetheless, the large particle sizes of the dispersed phase in the PLAPP1 S blend (see Table 6) and the degradation of the PLA matrix reduced the effect of these interactions and lower viscosity and storage modulus than those of PLAPP1 I blend were found.

In that concern, the blends prepared with the PP2 as dispersed phase, and PP1-g-MA and PP3-g-MA as compatibilizer agents (PLAPP2 A and PLAPP2 C blends) have similar elongation at break and complex viscosity, but lower tensile strength, Young's modulus, storage modulus, tensile toughness, and particle sizes of the dispersed phase were obtained for the PLAPP2 C blend. The ungrafted maleic anhydride in PP1-g-MA and PEm-g-MA could promote additional grafting of these materials and/or PLA matrix degradation reactions during the mixing process, as it was said before. Hence, additional grafting obtained during mixing of these materials and as a consequence higher interactions between the blend components may be obtained in the blends prepared with these compatibilizer agents. However, a reduction in viscosity and storage modulus values should be found because of the degradation of the PLA matrix. A balance of these processes determined the tensile and rheological properties in these blends. Nonetheless, not a significant increase in the elongation at break, tensile toughness, complex viscosity, and storage modulus was found for the blend with a higher content of PP1 (PLAPP1 2 sample) due to its co-continuous morphology.

On the other hand, the change in the value of the Young's modulus and in the tensile strength of the PLA, and in the samples with and without sepiolite is related to the fact that the filler incorporation produces an increase in the stiffness of the material. This phenomenon can be explained considering that the filler, besides being incompressible and undeformable, provides a high contact surface area due to the adequate dispersion in the matrix, promoting an increase in the filler-polymer interactions responsible for the reinforcement level, and the increase in the complex viscosity and melt elasticity [35, 36]. Usually, the uniform dispersion of a montmorillonite layered clay results in increase of the tensile strength and modulus of PLA nanocomposites [9–12, 29, 42, 43]. Although detailed description of the surface chemistry of sepiolite was not known, some interactions between the sepiolite clay and the PLA matrix must exist. These interactions could be originated from the hydrogen bonding between the carbonyl groups of the PLA matrix and the hydroxyl groups of the unmodified sepiolite, where the enhanced melt viscosity and tensile strength of the PLA nanocomposite (nPLA) could be attributed to the flow restrictions of PLA chains caused by these interactions [1, 2, 44, 45]. In the composite materials, the addition of sepiolite into the PLA allows obtaining nucleated PLA with a little higher degree of crystallinity than that of neat PLA (see Table 5) that also increases its Young's modulus. Higher Young's modulus of a polyamide-6 nanocomposite with sepiolite than a similar one with montmorillonite was obtained by Xie et al. [12] and Bilotti et al. [29]. The high tensile strength in the nanocomposite with sepiolite (nPLA) obtained in the present study could also be due to the orientation of the single fibers during the tensile test and/or interactions

between the sepiolite clay and the PLA matrix, as it was said before. The enhancements in storage modulus ( $E'$ ) at 30 °C obtained by Fukushima et al. [13] in PLA nanocomposites prepared with montmorillonite (Cloisite 30 B) and sepiolite were 17 and 25%, respectively. In this study, the increases in tensile strength and modulus of the PLA nanocomposite (nPLA) based on sepiolite prepared by extrusion are 34 and 26%, respectively. Furthermore, not a significant reduction of the elongation at break is found in this material.

In addition, the filler dispersion and concentration and the blend morphology are important factors to be taken into consideration when discussing the final clay reinforcement in the composite blends. Moreover, the degree of functionalization and tensile properties of the compatibilizer agents also affect the mechanical and rheological behavior as a consequence of the adhesion between the phases and/or cavitations process, as it was said before. In this sense, the values of elongation at break, Young's modulus, and yield and tensile stress, and viscosity and storage modulus values of the nPLAPP1 S are higher than those of nPLAPP1 1 composite with similar particle sizes of the dispersed phase (see Fig. 7a, b). The composite blends have a higher Young's modulus, similar yield stress than those of the blends without clay. Nevertheless, the presence of sepiolite in the PP interface and/or in the compatibilizer agents reduces the ability to cavitate and the effectiveness of these compatibilizer agents, resulting in an expected lower elongation at break than those of the blends without clay. However, a higher elongation at break is obtained in these blends than those of neat PLA and the PLA nanocomposite (nPLA). The highest tensile toughness and elongation at break were also found in the PLA composite prepared with PP2 as dispersed phase and PEm-g-MA as compatibilizer agent. But due to the highest particle sizes of the dispersed phase and poor dispersion of the sepiolite clay, a reduction of the tensile strength was obtained. On the contrary, the highest tensile strength and modulus were found for the nPLAPP2 A sample and the lowest in the material with 60/40 composition (nPLAPP1 2 blend), due also to its co-continuous morphology.

Regarding the rheological behavior of the PLA composite blends prepared in this study, higher complex viscosity and storage modulus values at zero time of the PLA composite blends than those of the nPLA and blends without clay were also obtained. The highest viscosity and storage modulus values were found for the nPLAPP1 C nanocomposite blend. However, higher storage modulus than loss modulus values (solid-like behavior) were obtained for the nPLAPP1 S composite blend, that can not be justified by the particle size values of the dispersed phase (see Fig. 7a). This last result could be only explained by interactions originated from the hydrogen bonding between the carbonyl groups of the compatibilizer agents and the hydroxyl groups of the unmodified sepiolite and/or high dispersion of the clay in this composite. A balance of the interactions between the unmodified sepiolite and carbonyl groups of the compatibilizers, the dispersion of the sepiolite clay, the blend morphology, the degradation of the PLA matrix in the mixing process, and the type, content and tensile and rheological properties of blend components determined the tensile and rheological properties in the composite blends studied, respectively.

## Conclusions

The effectiveness of the grafted materials employed as tensile toughening agents in the studied blends and composites was confirmed by the presence of a yield peak in the tensile stress curves and the increase of the elongation at break and the energy consumed during the deformation. A reduction of the viscosity and storage modulus values with time was found for the neat PLA and PLA blends without sepiolite because of the thermo-oxidative degradation of the neat PLA and PLA matrices of the blends in the dynamic rheometer at 200 °C. However, a lower variation of the viscosity with time was found for the PLA blends than that of neat PLA due probably to the presence of the PPs phases with a higher thermal stability. The large sizes of the dispersed phases in the PLA blends without clay could be attributed to the thermal degradation of the PLA matrix during the extrusion process. Results showed that the compatibilized blends prepared without clay have higher isothermal degradation susceptibility and tensile toughness than those prepared with sepiolite. The presence of sepiolite in the PP interface and/or in the compatibilizer agents reduces the ability to cavitate and the effectiveness of these compatibilizer agents, resulting in lower elongation at break than those of the blends without clay. Nonetheless, the nanocomposite blends exhibited lower tensile strength and Young's modulus values and an increase in elongation at break, tensile toughness, complex viscosity, and storage modulus compared to those of the nanocomposite of PLA (nPLA). The composite prepared with PEM-g-MA and PP2 as the dispersed phase (PLAPP2 B) was the toughest one.

**Acknowledgments** The authors thank the financial support from Simón Bolívar University (Grupo G-014), the Ministerio de Educación y Ciencia/Spain (MAT2008-06379) and the Junta de Castilla y León (GR104). The authors also thank Propilven C. A. for supplying the PP.

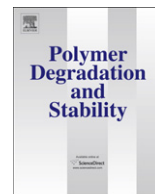
## References

1. Sinha Ray S, Okamoto M (2003) Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog Polym Sci* 28:1539
2. Pavlidov S, Papispyrides CD (2008) A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Prog Polym Sci* 33:1119
3. Garlotta D (2001) A literature review of poly(lactic acid). *J Polym Environ* 9:63
4. Paul DR, Newman S (1978) *Polymer blends*. Academic Press, New York
5. Baker W, Scott C, Hu G-H (2001) *Reactive polymer blending*. Hanser Publisher, Cincinnati
6. Wang Y, Hillmyer MA (2001) Polyethylene-poly(L-lactide) diblock copolymers: synthesis and compatibilization of poly(L-lactide)/polyethylene blends. *J Polym Sci Polym Chem* 39:2755
7. Reddy N, Nama D, Yang Y (2008) Poly(lactic acid)/polypropylene polyblend fibers for better resistance to degradation. *Polym Degrad Stab* 93:233
8. Chang-Hong H, Wang C, Lin C, Lee Y (2008) Synthesis and characterization of TPO–PLA copolymer and its behaviour as compatibilizer for PLA/TPO blends. *Polymer* 49:3902
9. Bourbigot S, Fontaine G (2008) Processing and nanodispersion: a quantitative approach for poly(lactide) nanocomposite. *Polym Test* 27:2
10. Sinha Ray S, Maiti P, Okamoto M, Yamada K, Ueda K (2002) New poly(lactide)/layered silicate nanocomposites. I. Preparation, characterization and properties. *Macromolecules* 35:3104
11. Sinha Ray S, Bousmina M (2005) Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Prog Mater Sci* 50:962

12. Shaobo X, Zhang S, Wang F, Yang M, Séguéla R, Lefebvre JM (2007) Preparation, structure and thermomechanical properties of Nylon-6 nanocomposites with lamella-type and fiber-type sepiolite. *Comp Sci Technol* 67:2334
13. Fukushima K, Tabuani D, Camino G (2009) Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite. *Mater Sci Eng* 29:1433
14. Fenouillot F, Cassagnau P, Majesté JC (2009) Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: morphology development in polymer blends. *Polymer* 50:1333
15. Helmy AK, de Busetti SG (2008) The surface properties of sepiolite. *Appl Surf Sci* 255:2920
16. Signori F, Coltelli M, Bronco S (2009) Thermal degradation of poly(lactid acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. *Polym Degrad Stab* 94:74
17. Han DC (2007) Rheology and processing of polymeric materials. *Polymer rheology*, vol 1. Oxford University Press, Oxford
18. Minoshima W, White JL, Spruiell JE (1980) Experimental investigation of the influence of molecular weight distribution on the rheological properties of polypropylene melts. *Polym Eng Sci* 20:1166
19. Nachtigall SMB, Baumhardt Neto R, Mauler RS (1999) A factorial design applied to polypropylene functionalization with maleic anhydride. *Polym Eng Sci* 39:630
20. Moad G (1999) Synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Prog Polym Sci* 24:81
21. Kim ES, Kim BC, Kim SH (2004) Structural effect of linear and star-shaped poly(L-lactic acid) on physical properties. *J Polym Sci Polym Phys* 42:939
22. Wunderlich B (1990) Thermal analysis. Academic Press, London
23. Benavente R, Pérez E, Quijada R (2001) Effect of comonomer content on the mechanical parameters and microhardness values in poly(ethylene-co-1-octadecene) synthesized by a metallocene catalyst. *J Polym Sci Polym Phys* 39:277
24. Hapuarachchi TD, Peijs T (2010) Multiwalled carbon nanotubes and sepiolite nanoclays as flame retardants for polylactide and its fibre reinforced composites. *Composites* 41:954
25. Tartaglione G, Tabuani D, Camino G, Moiso M (2008) PP and PBT composites filled with sepiolite: morphology and thermal behaviour. *Comp Sci Tech* 68:451
26. Varela C, Rosales C, Perera R, Matos M, Poirier T, Blunda J (2006) Functionalized polypropylenes in the compatibilization and dispersion of clay nanocomposites. *Polym Compos* 27:451
27. Liu X, Zou Y, Li W, Cao G, Chen W (2006) Kinetic of thermo-oxidative and thermooxidative and thermal degradation of poly(D,L-lactide) (PDLA) at processing temperature. *Polym Degrad Stab* 91:3259
28. Zhou Q, Xanthos M (2009) Nanosize and microsize clay effects on the kinetic of the thermal degradation of polylactides. *Polym Degrad Stab* 94:327–338
29. Bilotti E, Zhang R, Deng H, Quero F, Fischer HR, Peijs T (2009) Sepiolite needle-like clay for PA6 nanocomposites: an alternative to layered silicates? *Comp Sci Tech* 69(15–16):2587
30. Pillin I, Monrelay N, Bourmaud A, Grohems Y (2008) Effect of thermo-mechanical cycles on physico-chemical properties of poly(lactic acid). *Polym Degrad Stab* 93:321
31. Taubner V, Shishoo R (2001) Influence of processing parameters on degradation of poly(L-lactide) during extrusion. *J Appl Polym Sci* 79:2128
32. Kim GM, Michler GH, Rösch J, Mülhaupt R (1998) Micromechanical deformation processes in toughened PP/PA/SEBS-g-MA blends prepared by reactive processing. *Acta Polym* 49:88
33. Wilkinson AN, Clemens ML, Harding VM (2004) The effect of SEBS-g-maleic anhydride reaction on the morphology and properties of polypropylene/PA6/SEBS ternary blends. *Polymer* 45:5239
34. Kusmono, Mohd Ishak ZA, Chow WS, Takeichi T, Rochmadi (2008) Compatibilizing effect of SEBS-g-MA on the mechanical properties of different types of OMMT filled polyamide 6/polypropylene nanocomposites. *Composites* 39:1802
35. Han CD (2007) Rheology and processing of polymeric materials, polymer processing, vol 2. Oxford University Press, Oxford
36. Rosales C, Contreras V, Matos M, Perera, Villarreal N, García-López D, Pastor JM (2008) Morphological, rheological and mechanical characterization of polypropylene nanocomposite blends. *Nanosci Nanotechnol J* 8:1762
37. Bai SL, G'Sell C, Hiver JM, Mathieu C (2005) Polypropylene/polyamide 6/polyethylene-octene elastomer blends. Part 3. Mechanisms of volume dilatation during plastic deformation under uniaxial tension. *Polymer* 46:6437
38. Grim R (1962) Clay mineralogy. McGraw-Hill, New York



39. Chow WS, Bakar AA, Mohd ZA, Karger-Kocsis J, Ishiaku US (2005) Effect of maleic anhydride-grafted ethylene–propylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of organoclay reinforced polyamide6/polypropylene nanocomposites. *Eur Polym J* 41:687
40. Gallego R, García-López D, López-Quintana S, Gobernado-Mitre I, Merino JC, Pastor JM (2008) Influence of blending sequence on micro- and macrostructure of PA6/mEPDM/EPDMgMA blends reinforced with organoclay. *J Appl Polym Sci* 109:1556
41. Dasari A, Yu ZZ, Mai YW (2005) Effect of blending sequence on microstructure of ternary nanocomposites. *Polymer* 46:5986
42. Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, Ueda K (2003) New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. *Polymer* 44:857
43. Arroyo OH, Huneault MA, Favis BD, Bureau MN (2010) Processing and properties of PLA/thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. *Polym Compos* 31:114
44. Galgali G, Ramesh C, Lele A (2001) A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites. *Macromolecules* 34:852
45. Durmus A, Kasgoz A, Macosko CW (2007) Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. *Polymer* 48:4492



## Thermal degradation kinetics of PP/OMMT nanocomposites with mPE and EVA

Jordana Palacios<sup>a</sup>, Rosestela Perera<sup>b,c,\*</sup>, Carmen Rosales<sup>b</sup>, Carmen Albano<sup>d</sup>, José María Pastor<sup>c,e</sup>

<sup>a</sup> Laboratorio de Polímeros, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Apdo 20632, Caracas 1020-A, Venezuela

<sup>b</sup> Departamento de Mecánica, Universidad Simón Bolívar, Apdo 89000, Caracas 1080-A, Venezuela

<sup>c</sup> Departamento de Física de la Materia Condensada E.I.I, Universidad de Valladolid, Paseo del Cauce 59, 47011 Valladolid, Spain

<sup>d</sup> Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela

<sup>e</sup> CIDAUT, Foundation for Research and Development in Transport and Energy, Parque Tecnológico de Boecillo, 47151 Valladolid, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 21 July 2011

Received in revised form

31 January 2012

Accepted 11 February 2012

Available online 21 February 2012

#### Keywords:

PP ternary nanocomposites

Blends

Thermal stability

Thermal degradation kinetics

### ABSTRACT

The thermal properties and the kinetics of thermal degradation of nanocomposites of polypropylene (PP) and montmorillonite (OMMT) and an ethylene-co-vinyl acetate copolymer (EVA) as a minority phase, including a third elastomeric component represented by poly(ethylene-co-octene) (mPE) were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Two maleic anhydride modified PP (PP-g-AM), one of them commercial and the other one prepared in our laboratory, were used as compatibilizers. The expected nucleating effect of the organoclay in the nanocomposites and the increase on crystallization temperature was observed. The degradation kinetic parameters were obtained using the Coats – Redfern integral method to obtain the reaction order and the  $E_2$  function methodology to calculate the activation energy. The PP/OMMT nanocomposites with mPE or EVA exhibited higher degradation temperatures and activation energies than the neat PP and also a higher decomposition temperature than the PP nanocomposites without the elastomeric minority phase. The employment of the commercial compatibilizer generated more exfoliated structures on the ternary nanocomposites that contributed to a better thermal stability. The degradation mechanisms involve crosslinking, chain branching and chain scission reactions for the ternary PP/OMMT/mPE nanocomposites and an additional accelerated deacetylation process for the ternary PP/OMMT/EVA nanocomposites.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

New materials have been developed through blending two or more immiscible polymers or by adding fillers and chemically modified polymers as compatibilizers. The addition of a small amount of organically modified layered nanosilicates (about 5 wt.%) to a polymeric matrix to form the well-known polymer-layered silicate nanocomposites has been proven to enhance several properties of the neat polymer, associated to its chemical, thermal, mechanical and flammability behavior [1]. Polymer nanocomposites exhibit better physical and mechanical properties than conventional composites based on a polymer matrix with micro-sized fillers. For this reason, many types of polymer matrixes including polyethylene, polypropylene (PP), polyamide-6, polystyrene and poly(ethylene oxide) have been studied. Among them,

PP nanocomposites are of great interest, mainly because of their low gas permeability and enhanced stiffness, mechanical strength and thermal stability, properties that have made them suitable for applications in automotive and packaging industries [2–5]. It has been reported that the incorporation of the organoclay produces a nucleating effect, that is, the filler acts increasing the crystallization temperature of the polymer matrix. Nevertheless, there is not significant influence of the layered silicates on the melting behavior of PP. The reported melting temperatures of neat PP and PP nanocomposites with OMMT are nearly the same, around 167 °C [3,5,6].

Owing to the non-polar character of the PP chain, the presence of a chemically modified polymer as a compatibilizing agent, like maleic anhydride modified PP (PP-g-AM) and the organic modification of the nanosilicates are required in order to obtain a fine dispersion (exfoliation) of the layers of the clay in the PP matrix, and therefore, their improved properties.

Nevertheless, the main drawback of PP nanocomposites is their brittle character. For this reason, the introduction of a third elastomeric polymer component in this kind of composites aims to combine the best of polymer blends and clay nanocomposites [7].

\* Corresponding author. Departamento de Mecánica, Universidad Simón Bolívar, Apdo 89000, Caracas 1080-A, Venezuela. Tel.: +58 212 9064066; fax: +58 212 9064062.

E-mail addresses: [jpalacio@ivic.gob.ve](mailto:jpalacio@ivic.gob.ve) (J. Palacios), [rorestela.perera@gmail.com](mailto:rorestela.perera@gmail.com), [rperera@usb.ve](mailto:rperera@usb.ve) (R. Perera), [croales@usb.ve](mailto:croales@usb.ve) (C. Rosales), [carmen.albano@ucv.ve](mailto:carmen.albano@ucv.ve) (C. Albano), [jmpastor@fmc.uva.es](mailto:jmpastor@fmc.uva.es) (J.M. Pastor).

Organo-montmorillonite (OMMT)/PP ternary nanocomposites with poly(ethylene-co-octene) and ethylene-co-vinyl acetate copolymer (EVA) as an elastomeric component exhibited an increase in the degradation temperatures and an improvement in the heat resistance of PP by the addition of the organoclay to the blend, even higher than those of PP nanocomposite without the elastomeric polymer [2,7,8].

To our knowledge, kinetics of thermal degradation (activation energy) of ternary nanocomposites have not been reported so far. Several studies have been made on the degradability features of polymer nanocomposites [9] but only a few on degradation kinetics of PP nanocomposites and PP blends. On the other hand, evaluations on degradation kinetics of neat PP, EVA and polyethylene have been conducted extensively [10,11]. There are a few reports on PP blends with other olefins and fibers [12–14]. For PP blends with high-density polyethylene (HDPE) [12], it has been found  $E_a$  values for PP ranging between 121 and 259 kJ/mol, for HDPE between 146 and 309 kJ/mol, and for PP blends with 30% of HDPE between 129 and 201 kJ/mol.

Regarding the thermal stability and degradation kinetics of PP nanocomposites, it has been notorious that the organoclay shifts the peak temperature of the degradation process towards higher temperatures with the addition of the organoclay [6,15] and a major rise in the activation energy of neat PP is exhibited with de addition of the clay [16]. The  $E_a$  values might increase in 400 kJ/mol. The improvement on the thermal stability has been attributed to a physical barrier effect of the clay layers that hinders the diffusion of heat and degradation volatiles from the bulk [15,17], which translates as an increase in the activation energy of the degradation process.

Since there are few works on degradation kinetics of binary and ternary PP nanocomposites, this study focuses on the thermal degradation of ternary PP nanocomposites with 30 and 40 wt. % of poly (ethylene-co-octene) (mPE) or EVA as dispersed elastomeric phases and 3.5 phr of montmorillonite organically modified with amines (OMMT) as organoclay, using two PP-g-AM as compatibilizers, one of them commercially available and the other one prepared in our laboratory. An attempt to elucidate whether these nanocomposites retain or even overcome the enhanced thermal stability of conventional PP nanocomposites was made. For this purpose, thermal properties have been tested with a differential scanning calorimeter and thermal stability has been studied by thermogravimetric analysis. The kinetics of the thermal degradation was evaluated using the Coats – Redfern integral method [18] to obtain the reaction order and the  $E_2$  function methodology from Chen et al. [19] to calculate the activation energy.

## 2. Kinetic analysis

To follow the thermal degradation of a system, the reactions are considered irreversible and the kinetic parameters can be determined from the non-isothermal thermogravimetric data. The reaction rate can be described in terms of the reaction mechanism,  $f(\alpha)$ ;

the degree of conversion,  $\alpha$ ; and a temperature-dependent function,  $k(T)$ :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

By substitution of the Arrhenius equation in the temperature-dependent term  $k(T) = A \exp(-E_a/RT)$ , it results:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)f(\alpha) \quad (2)$$

After introducing the constant heating rate  $dT/dt = \beta$  and rearrangement, the following expression follows:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (3)$$

where  $T$  is the temperature in Kelvin,  $R$  is the universal gas constant,  $E_a$  is the Activation energy for the decomposition process and  $A$  is the pre-exponential factor. After integration of the previous equation,  $G(\alpha)$  can be obtained:

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (4)$$

where  $G(\alpha)$  is the integral conversion function. The left-hand side of the integral can be resolved in terms of the reaction mechanism that better fits the decomposition process. Table 1 shows the most common mechanisms functions  $f(\alpha)$  and the integrated ones  $G(\alpha)$ , being  $n$  the reaction order [20–22].

The integral on the right-hand side of the equation has not an exact analytical solution. Several differential and integral methodologies, involving either a single thermogram or multiple thermograms with different heating rates have been developed by Ozawa [23], Kissinger [24], Freeman-Carroll [25], Horowitz-Metzger [26], Reich-Stivala [27], Coats-Redfern [18] and including  $E_2$  Function [19] Methods. In this work, these last two were used to follow the degradation kinetics of the systems.

The  $E_2$  function methodology [19] requires the previous knowledge of the reaction order to determine the  $E_a$  and  $A$  values. For this purpose, the Coats-Redfern method was employed [18], to calculate the reaction order, using the following equation for the right-hand side of equation (4)

$$\frac{AR}{E_a\beta} T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right) \exp^{-E_a/RT} \quad (5)$$

Taking logarithms in both sides of the equation and rearranging it, the following expression results:

$$\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\left(\frac{AR}{E_a\beta}\right)\left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{2.3RT} \quad (6)$$

**Table 1**  
Kinetic model functions of decomposition employed [20–22].

Symbol	$f(\alpha)$ function	$G(\alpha)$ function	Mechanism model
R2	$(1 - \alpha)^n$	$[1 - (1 - \alpha)]$	Phase boundary-controlled reaction (plane symmetry)
R3		$2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	Phase boundary-controlled reaction (contracting area)
F <sub>n</sub>	$(1 - \alpha)$	$3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	Phase boundary-controlled reaction (contracting volume)
	$\frac{1}{n}(1 - \alpha)^{1-n}$	$-\ln(1 - \alpha)$	Reaction Order with $n = 1$
An	$[-\ln(1 - \alpha)]^{(1-n)}(1 - \alpha)$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2} - 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$n$ th Reaction Order with $n = 1/2, 1/3$
P <sub>n</sub>	$1/n(\alpha)^{1-n}$	$-\ln(1 - \alpha)^n$	Random nucleation and growth of nuclei (Avrami-Erofeev equation)
		$\alpha^n$	$n = 2/3, 1/2, 1/3$ y $1/4$
			Power law
			$n = 1/4, 1/3, 1/2, 3/2$

In general, the term  $Ea/RT \gg 20$  and, as a consequence,  $2RT/Ea \ll 1$  and shows a small variation with temperature, so it is assumed that  $(1 - 2RT/Ea)$  is approximately constant and equal to unity. Based on this, equation (6) can be simplified as follows:

$$\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{Ea\beta}\right) - \frac{Ea}{2.3RT} \quad (7)$$

Thus, the plot of  $\ln(G(\alpha)/T^2)$  vs  $1/T$  gives a straight line whose slope and intercept estimates the  $Ea$  and  $A$  values, respectively [28].

Using the expression (7) and the  $G(\alpha)$  functions reported in Table 1, the reaction order  $n$  was determined as that belonging to the reaction mechanism that best fits the linearity of the equation, which is that with the maximum value of the correlation coefficient.

Once the reaction order is known, the  $E_2$  function methodology proposed by Chen et al. [19] can be used to determine the  $Ea$  and  $A$  values. In this method, the solution of the right-hand side of equation (4) is approximated by a second-order exponential integral or “ $E_2$ -function”, leading to the following analytical expression:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} [T \cdot E_2(\zeta) - T_0 \cdot E_2(\zeta_0)] \quad (8)$$

$$\zeta = \frac{Ea}{R \cdot T}, \zeta_0 = \frac{Ea}{R \cdot T_0}$$

With the previous expression, and making use of three conversion values ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  and  $\alpha_3$ ) and three corresponding decomposition temperatures ( $T_1$ ,  $T_2$  and  $T_3$ ), the activation energy can be found. The derived equations for the  $f(\alpha)$  function modeled by the F1 mechanism when  $n = 1$  are reported here, in order to obtain the  $Ea$  and  $A$  values (eq. (9) and eq. (10)):

$$\frac{\ln\left[\frac{(1-\alpha_1)}{(1-\alpha_2)}\right]}{\ln\left[\frac{(1-\alpha_2)}{(1-\alpha_3)}\right]} = \frac{T_2 \cdot E_2\left(\frac{Ea}{R \cdot T_2}\right) - T_1 \cdot E_2\left(\frac{Ea}{R \cdot T_1}\right)}{T_3 \cdot E_2\left(\frac{Ea}{R \cdot T_3}\right) - T_2 \cdot E_2\left(\frac{Ea}{R \cdot T_2}\right)} \quad (9)$$

$$\ln\left[\frac{(1-\alpha_1)}{(1-\alpha_2)}\right] = \frac{A}{\beta} \left[ T_2 \cdot E_2\left(\frac{Ea}{R \cdot T_2}\right) - T_1 \cdot E_2\left(\frac{Ea}{R \cdot T_1}\right) \right] \quad (10)$$

### 3. Experimental

#### 3.1. Materials

An extrusion-grade isotactic polypropylene (PP) J300 from Propilven (MFI = 1.4 dg/min,  $\rho = 0.905$  g/cm<sup>3</sup>) was used as the matrix in all the blends and nanocomposites. Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) PA-538 from Repsol YPF (MFI = 2.0 dg/min,  $\rho = 0.937$  g/cm<sup>3</sup>, vinyl acetate content = 18%) and poly(ethylene-co-1-octene) (mPE) Engage 8402 from DuPont (MFI = 30.0 dg/min,  $\rho = 0.902$  g/cm<sup>3</sup>) were used as dispersed elastomeric phases. The compatibilizers employed were a commercially available PP grafted with Maleic Anhydride (MA) (Fusabond MZ203D, grafting degree determined by FTIR = 0.27%, herein referred to as PP-g-MA<sub>Com</sub>) provided by DuPont and a PP grafted in our laboratory with MA from Riedel de H en and using dicumyl peroxide (DCP), from Aldrich Chemicals, as the initiator, (herein named as PP-g-MA<sub>Lab</sub>, grafting degree determined by FTIR = 0.47%). The nanoclay used in the nanocomposites was an organically modified montmorillonite (OMMT) (Nanofil 8) supplied by Sud Chemie. Also, an antioxidant Irganox B-215 from Ciba Geigy was added to the nanocomposites to prevent thermal degradation during processing.

#### 3.2. PP grafting and preparation of blends and PP nanocomposite

Melt grafting of PP with maleic anhydride was made employing an internal mixer Rheomix HAAKE 300 at a temperature of 190 °C and rotors frequency of 60 rpm. Nanocomposites with montmorillonite and blends without the organoclay were prepared in the already mentioned internal mixer at 190 °C and frequencies ranging from 40 to 90 rpm. In all blends and composites the matrix phase (PPmatrix) was always PP with either the commercial or laboratory-grafted PP in a 90/10 weight ratio. Polymer concentrations in ternary nanocomposites of PPmatrix/EVA or PPmatrix/mPE were 70/30 and 60/40. At the beginning of the preparation of the nanocomposites, 0.5 wt. % of antioxidant, 10 wt. % of grafted PP and neat PP (PP matrix) were added into the mixer and kept at 40 rpm for 1 min. Then, 3.5 wt. % of the organoclay was added and the mixing process continued at 60 rpm for 6 min. After this time, EVA or mPE was added and the rotors frequency was increased to 90 rpm during three more minutes. Then, the final product was discharged directly to metal plates and compression molded. Also, binary nanocomposites of PP, grafted PP and the organoclay, and blends of PP/grafted PP with either mPE or EVA without the clay were made for comparison purposes, keeping the same material ratios. Table 2 displays all the systems prepared.

#### 3.3. Characterization

To study the thermal properties, samples of about 10 mg were encapsulated in aluminum pans and evaluated in a Mettler–Toledo DSC 822 differential scanning calorimeter under continuous nitrogen flow. Before the tests, the calibration of the equipment was checked with indium standard. All the samples were first heated from 25 °C to 200 °C at 20 °C/min and kept at this temperature for 5 min to erase the previous thermal history. Then, a cooling scan down to 25 °C and a second heating scan up to 200 °C were performed and recorded at 10 °C/min.

The thermal stability was studied in a Mettler–Toledo TGA/SDTA 851 thermogravimetric thermal analyzer under nitrogen atmosphere. The sample mass was about 10 mg. Before testing, the calibration of the equipment was checked with indium and aluminum standards. The non-isothermal tests were carried out from 25 to 700 °C at a heating rate of 10 °C/min. The thermograms obtained were analyzed employing the kinetic models described in

**Table 2**

Description of the evaluated binary and ternary nanocomposites and polymer blends. In all cases, the amount of grafted PP added was 10 wt% of the total. The PP matrix always was PP/PP-g-MA, either commercial (Com) or made in the laboratory (Lab).

	Compatibilizer	Minority phase (copolymer)	PPmatrix/copolymer proportion	Denomination
Ternary nanocomposites <sup>a</sup>	PP-g-MA <sub>Com</sub>	mPE	70/30	NC <sub>C</sub> mPE 70/30
	PP-g-MA <sub>Com</sub>	mPE	60/40	NC <sub>C</sub> mPE 60/40
	PP-g-MA <sub>Com</sub>	EVA	70/30	NC <sub>C</sub> EVA 70/30
	PP-g-MA <sub>Com</sub>	EVA	60/40	NC <sub>C</sub> EVA 60/40
	PP-g-MA <sub>Lab</sub>	mPE	70/30	NC <sub>L</sub> mPE 70/30
	PP-g-MA <sub>Lab</sub>	mPE	60/40	NC <sub>L</sub> mPE 60/40
	PP-g-MA <sub>Lab</sub>	EVA	70/30	NC <sub>L</sub> EVA 70/30
	PP-g-MA <sub>Lab</sub>	EVA	60/40	NC <sub>L</sub> EVA 60/40
Binary nanocomposites <sup>a</sup>	PP-g-MA <sub>Com</sub>	–	–	NC <sub>C</sub>
	PP-g-MA <sub>Lab</sub>	–	–	NC <sub>L</sub>
Polymer blends	PP-g-MA <sub>Com</sub>	mPE	70/30	B mPE 70/30
	PP-g-MA <sub>Com</sub>	mPE	60/40	B mPE 60/40
	PP-g-MA <sub>Com</sub>	EVA	70/30	B EVA 70/30
	PP-g-MA <sub>Com</sub>	EVA	60/40	B EVA 60/40

<sup>a</sup> In all the nanocomposites the amount of OMMT added was 3.5 wt. % of the total system.

the previous section to determine the global activation energy values.

The morphology and dispersion of the organoclay in the polymer was evaluated by transmission electron microscopy (TEM) employing a JEOL JEM 1220 microscope with an acceleration voltage of 100 kV. The samples were cut by ultramicrotomy using a Leica Ultra Cut UCT.

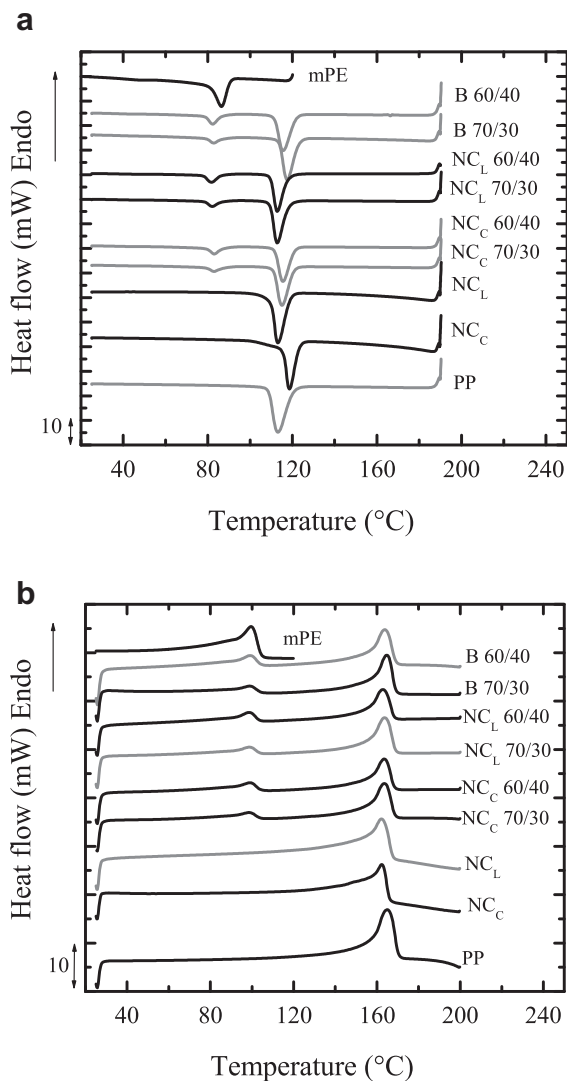
## 4. Results and discussion

### 4.1. Thermal behavior

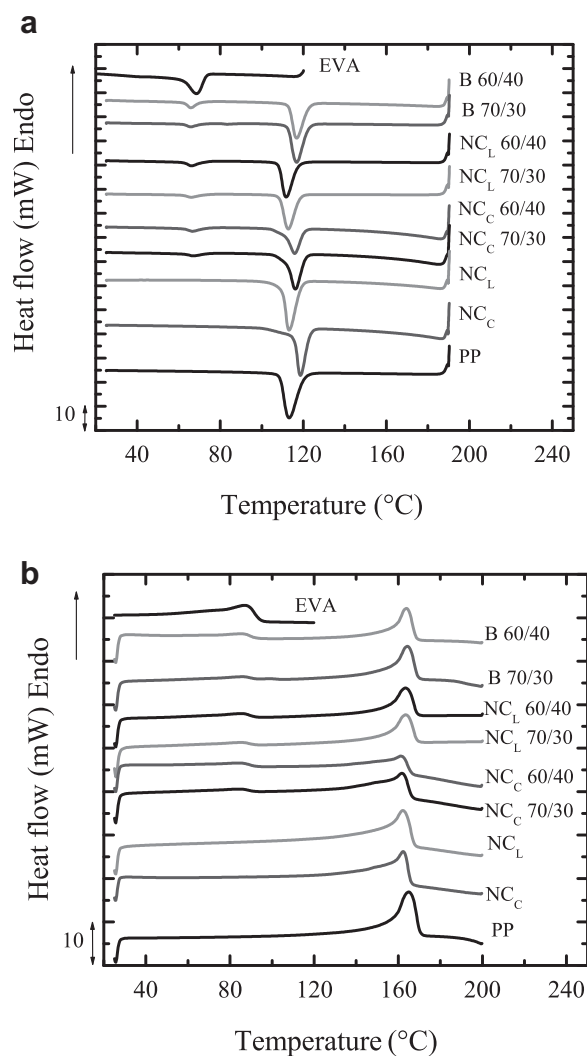
No major changes were observed in the non-isothermal crystallization and melting DSC traces for PP in the PP/PP-g-MA (matrix), blends, binary and ternary nanocomposites, as can be seen in Figs. 1 and 2. Both figures show the thermal transitions of the polymer phases involved, PP matrix and mPE in one case, and PP matrix and EVA in the other, indicating the immiscibility of the systems. Tables 3 and 4 display the characteristic DSC crystallization temperatures of the PPmatrix/mPE and PPmatrix/EVA systems, respectively. Tables 5 and 6 unfold the corresponding characteristic

DSC melting parameters of the PPmatrix/mPE and PPmatrix/EVA systems. As it can be seen in Figs. 1 and 2, in nanocomposites the crystallization exotherm slightly shifts towards higher temperatures, compared to that of the matrix. This increase can be attributed to the fact that the interaction between OMMT and the compatibilizing agent, promotes an efficient nucleation for the crystallization of the PP matrix [3,5].

In the polymer blends with mPE or EVA, both phases were slightly affected by the presence of the other during their crystallization, but the addition of the OMMT did not produce any further change on the crystallization behavior of their corresponding ternary nanocomposites. Similar performance was observed in the melting mechanism. Both PP and PP matrix show a sharper endothermic peak around 160 °C, and both, mPE and EVA show a broader melting endotherm around 90 °C, which, in the case of EVA, corresponds to the melting of ethylene sequences of the copolymer [29]. Neither the presence of the second phase in the blend nor the addition of the clay did affect the melting behavior of the PP matrix. Its melting peak temperature did not show either, in general, significant changes. Similar results were obtained by Sun et al. [2] in PP/OMMT nanocomposites with poly(ethylene-co-octene).



**Fig. 1.** Non-Isothermal DSC scans of neat PP, PPmatrix/mPE blends, binary nanocomposites and ternary PPmatrix/mPE nanocomposites: (a) Cooling scans at 10 °C/min, (b) Second heating scans at 10 °C/min after thermal conditioning.



**Fig. 2.** Non-Isothermal DSC traces of neat PP, PPmatrix/EVA blends, binary nanocomposites and ternary PPmatrix/EVA nanocomposites: (a) Cooling scans at 10 °C/min, (b) Second heating scans at 10 °C/min after thermal conditioning.



**Table 3**

Crystallization temperatures determined by DSC of neat PP, PPmatrix, PPmatrix/mPE blends, binary nanocomposites and ternary PPmatrix/mPE nanocomposites.

System	Tc onset PP (°C)	Tc PP (°C)	Tc onset mPE (°C)	Tc mPE (°C)
Neat PP	120	111		
PP/PP-g-MA <sub>Com</sub>	117	113		
PP/PP-g-MA <sub>Lab</sub>	112	108		
NC <sub>C</sub>	123	119		
NC <sub>L</sub>	119	113		
B mPE 70/30	123	118	88	83
B mPE 60/40	122	116	87	82
NC <sub>C</sub> mPE 70/30	121	115	89	83
NC <sub>C</sub> mPE 60/40	121	116	88	83
NC <sub>L</sub> mPE 70/30	118	113	87	82
NC <sub>L</sub> mPE 60/40	118	113	86	82
mPE			91	86

Tables 3–6 show that the organoclay in the polymer matrix acts as nucleating agent for the crystallization of PP and, as a consequence, a slight increase in the crystallinity degree ( $\chi_c$ ) could be observed in the binary nanocomposites. Similar results were previously reported with OMMT and organomodified bentonite [3,5,30]. The nucleating effect of OMMT on the crystallization of PP was also observed in the nanocomposites with EVA when the compatibilizing agent used was the commercial one. No significant variation was observed in the melting peak temperatures for the ternary nanocomposites.

#### 4.2. Degradation behavior

In order to evaluate the thermal stability of all the systems, thermogravimetric analyses were conducted in all the samples. Fig. 3 shows the TGA traces for the neat polymers and PP matrices used in all nanocomposites and blends. As can be seen, the inert degradation of both neat PP and mPE consists of one single step on the weight loss-temperature curve, located around 400–500 °C. In the case of mPE, the thermal degradation mechanism involves a random chain scission at the weak link sites along the polymer backbone that produces large amounts of hydrocarbon products, mostly propene and 1-hexene. These weak sites could be peroxide groups formed during polymer processing and storage, carbonyl groups, chain branches and unsaturated structures. Simultaneously, mPE can as well suffer chain branching and during degradation [11]. Although the thermal degradation of PP also occurs via a random chain scission mechanism, it does not involve

**Table 4**

Crystallization temperatures determined by DSC of neat PP, PPmatrix, PPmatrix/EVA blends, binary nanocomposites and ternary PPmatrix/EVA nanocomposites.

System	Tc onset PP (°C)	Tc PP (°C)	Tc onset EVA <sup>a</sup> (°C)	Tc EVA <sup>a</sup> (°C)
Neat PP	120	111		
PP/PP-g-MA <sub>Com</sub>	117	113		
PP/PP-g-MA <sub>Lab</sub>	112	108		
NC <sub>C</sub>	123	119		
NC <sub>L</sub>	119	113		
B EVA 70/30	122	117	72	66
B EVA 60/40	123	117	71	66
NC <sub>C</sub> EVA 70/30	121	116	74	67
NC <sub>C</sub> EVA 60/40	121	116	74	67
NC <sub>L</sub> EVA 70/30	118	113	73	66
NC <sub>L</sub> EVA 60/40	117	112	72	66
EVA			73	69

<sup>a</sup> Thermal transitions associated to the ethylene fraction in the EVA copolymer that crystallizes.

**Table 5**

Melting parameters determined by DSC of neat PP, PPmatrix, PPmatrix/mPE blends, binary nanocomposites and ternary PPmatrix/mPE nanocomposites.

System	Tm onset PP (°C)	Tm PP (°C)	$\Delta H_m^a$ PP (J/g)	Tm onset mPE (°C)	Tm mPE (°C)	$\Delta H_m^a$ mPE (J/g)	$\chi_c$ PP (%)
Neat PP	156	166	107				52
PP/PP-g-MA <sub>Com</sub>	155	164	103				50
PP/PP-g-MA <sub>Lab</sub>	153	162	104				50
NC <sub>C</sub>	153	162	125				63
NC <sub>L</sub>	152	162	124				62
B mPE 70/30	157	165	101	87	98	60	49
B mPE 60/40	156	164	115	89	99	65	55
NC <sub>C</sub> mPE 70/30	155	164	92	86	99	56	45
NC <sub>C</sub> mPE 60/40	155	164	94	88	99	51	45
NC <sub>L</sub> mPE 70/30	155	164	98	88	99	60	48
NC <sub>L</sub> mPE 60/40	155	163	90	89	99	51	43
mPE				88	100	70	

<sup>a</sup>  $\Delta H$  normalized by the sample mass fraction.

crosslinking or chain branching [11]. Because of the presence of tertiary carbons in PP, the rupture of the bonds goes through a  $\beta$ -scission mechanism followed by a radical transfer process that leads to the formation of pentane and 2,4-dimethyl-1-heptene, among others, as degradation products [11,13]. Other weak points in PP could be the isotactic, atactic and syndiotactic triads present that could have different energetic barriers [10].

On the contrary, EVA degrades in two different steps at inert atmosphere conditions, as can be seen in Fig. 3: first, a deacetylation process occurs in the temperature range of 300–400 °C [15] and then, the chain scission reactions of the polyene units formed after the inert deacetylation take place between 400 and 500 °C. The autocatalytic process of deacetylation involves a non-catalytic reaction step producing acetic acid and an active double bond and a catalytic reaction step producing acetic acid and an inactive double bond until a polyene is formed. The subsequent degradation of this polyene by chain scissions leads to the production of aromatic and aliphatic volatiles [31]. Neither charring nor oxidation took place in any of the samples because the testing was carried out under continuous nitrogen flow.

Since the PP matrix in all blends and composites included 10 wt % of either the commercial or laboratory-grafted polypropylene used as compatibilizer, TGA curves of both types of PP matrices were also recorded. Their analyses showed a slight shift of the matrices' curves towards lower temperatures. This could be attributed to the functionalization process of PP.

**Table 6**

Melting parameters determined by DSC of neat PP, PPmatrix, PPmatrix/EVA blends, binary nanocomposites and ternary PPmatrix/EVA nanocomposites.

System	Tm onset PP (°C)	Tm PP (°C)	$\Delta H_m^a$ PP (J/g)	Tm onset EVA <sup>b</sup> (°C)	Tm EVA <sup>b</sup> (°C)	$\Delta H_m^a$ EVA <sup>b</sup> (J/g)	$\chi_c$ PP (%)
PP	156	166	107				52
PP/PP-g-MA <sub>Com</sub>	155	164	103				50
PP/PP-g-MA <sub>Lab</sub>	153	162	104				50
NC <sub>C</sub>	153	162	125				63
NC <sub>L</sub>	152	162	124				62
B EVA 70/30	156	164	109	71	86	21	53
B EVA 60/40	157	164	104	70	86	30	50
NC <sub>C</sub> EVA 70/30	150	162	135	66	85	29	65
NC <sub>C</sub> EVA 60/40	145	161	134	64	85	32	65
NC <sub>L</sub> EVA 70/30	155	163	94	61	85	46	46
NC <sub>L</sub> EVA 60/40	155	163	101	64	86	38	49
EVA				63	87	74	

<sup>a</sup>  $\Delta H$  normalized by the sample mass fraction.

<sup>b</sup> Thermal transitions associated to the ethylene fraction in the EVA copolymer that crystallizes.

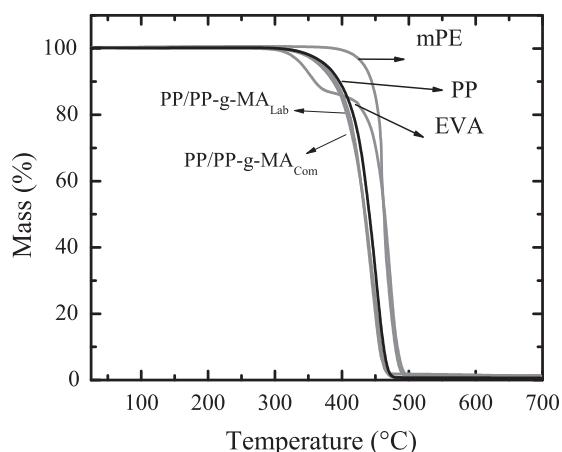


Fig. 3. Non-isothermal TGA curves of neat PP, mPE and EVA, and of PP-g-MA<sub>Com</sub> and with PP-g-MA<sub>Lab</sub>.

The TGA traces for the polymer blends exhibited the characteristic curves of their components and were located between them (results not shown). In the blends with mPE, one single step of decomposition, that involved both the PP matrix and the mPE degradation, was observed. In the case of the blends with EVA, the two characteristics degradation steps of EVA were present. However, the step between 400 and 500 °C involves not only the degradation of the polyene formed from EVA, but also the degradation process of the PP chain. For this reason, in all the blends and nanocomposites that include EVA as a minority phase, the step around 450 °C is considered as a global decomposition phenomena where the degradation temperatures were evaluated and the activation energy values were calculated. The same approach applies for the PPmatrix/mPE systems.

Fig. 4 shows the TGA curves for the PP matrices (neat PP with either grafted PP) and binary nanocomposites. All the samples decompose in a single step. It is clear that the addition of 3.5 wt. % OMMT contributes to improve the thermal stability of the PP matrix, shifting the decomposition process to higher temperatures, especially when the commercial compatibilizer was used.

The kinetics of thermal degradation of all the materials was studied using the Coats – Redfern integral method to obtain the reaction order, and the  $E_2$  function methodology to calculate the activation energy ( $E_a$ ). The onset ( $T_{onset}$ ) and degradation ( $T_{deg}$ )

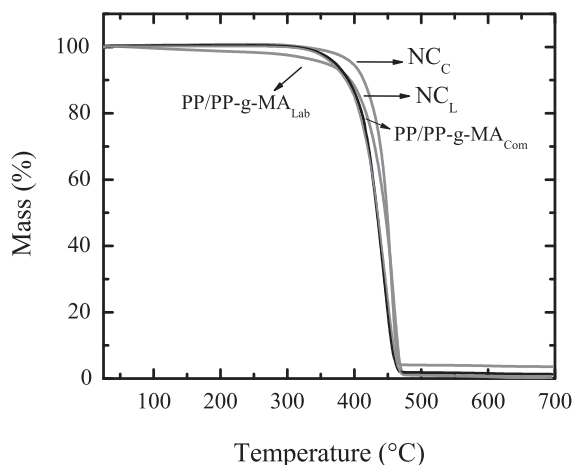


Fig. 4. Non-isothermal TGA curves of neat PP and binary nanocomposites with PP-g-MA<sub>Com</sub> (NC<sub>C</sub>) and with PP-g-MA<sub>Lab</sub> (NC<sub>L</sub>) as compatibilizers.

temperatures, the last one defined as the temperature at the maximum degradation rate, and the activation energy calculated for these systems and for their individual components can be seen at Table 7. There, the degradation temperatures and activation energy values of the two steps of EVA decomposition are displayed: the first one is the deacetylation process and the second is associated to the decomposition of the ethylene-polyene sequences, as said before. This last step of decomposition is the main degradation mechanism of all other polymers or systems reported in that table, and their degradation temperatures are located in the same range of that of the second step of EVA.

Table 7 unfolds that both  $T_{deg}$  and  $E_a$  of mPE are higher than those of neat PP. For PP, the calculated  $T_{deg}$  is 452 °C and  $E_a$  is 269 kJ/mol, while mPE exhibited decomposition at 463 °C and an  $E_a$  value of 315 kJ/mol. Chan et al. [10] reported a decomposition temperature for PP of 718.9 K (445.1 °C) which is, to some extent, close to that obtained in the present work. Regarding the  $E_a$  value for PP, a wide range have been reported in the literature, from 120 to 280 kJ/mol [10,11], being the most common value around 240 kJ/mol, which is close to that obtained in this study. Although there is considerable agreement on the mechanisms of PE and PP degradation, there remain some inconsistencies in the activation energies for these processes, because some changes in the  $E_a$  values with the conversion have been reported [11]. By assuming a two-step degradation mechanism, Chan and Balke [10] have obtained two different values of the activation energy. One with a lower  $E_a$  value of around 100 kJ/mol, when the scissions at the weak points begin, and a second one with a higher  $E_a$  value around 280 kJ/mol, when the rupture of C–C bonds takes place. In fact, the carbon–carbon bond dissociating energy is 320–350 kJ/mol [10], which is very close to the  $E_a$  value (315 kJ/mol) reported here for the mPE. However, when average values have been reported, they all fall in the range reported by Peterson et al. [11] obtained by fitting the data to single-step reaction models. In the present study, three different conversions with their corresponding decomposition temperatures were chosen in all cases for calculations of the  $E_a$ . Hence, the activation energy values reported here are considered as average values of the overall decomposition step. This is the basis of the  $E_2$  function method reported in the literature by Chen et al. [19], whose reliability in calculation and straightforwardness in formulation have been proven. Those same authors found  $E_a$  values independent of the conversion. The lower  $E_a$  value for PP compared to that of mPE could be attributed to the more favorable  $\beta$ -scission mechanism associated to the tertiary carbons present in its structure.

On the other hand, EVA unfolds a first step with the lowest  $E_a$  value (179 kJ/mol), corresponding to the deacetylation process, and a second step with an  $E_a$  value of 329 kJ/mol attributed to the degradation of the polyene by chain scissions. This last  $E_a$  value is close to that of the mPE (315 kJ/mol), probably because of a similar degradation mechanism.

Table 7

Thermal degradation parameters determined by TGA of neat PP, PPmatrix, mPE, EVA and binary nanocomposites.

System	1st step			2nd step		
	$T_{onset}$ (°C)	$T_{deg}$ (°C)	$E_a$ (kJ/mol)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{deg}$ (°C)	$E_a$ (kJ/mol)
Neat PP	405	452	269			
PP/PP-g-MA <sub>Com</sub>	397	445	252			
PP/PP-g-MA <sub>Lab</sub>	394	449	240			
mPE	448	463	315			
EVA	313	350	179	441	472	329
NC <sub>C</sub>	433	456	567			
NC <sub>L</sub>	423	460	404			



The PP/PP-g-MA<sub>Com</sub> and PP/PP-g-MA<sub>Lab</sub> matrices displayed slightly lower degradation temperatures and  $E_a$  values than the corresponding neat PP (Table 7). The PP-g-MA prepared in the laboratory has a higher grafting degree than the commercial one, as was determined by FTIR. Additionally, there is more presence of diacid side groups on the PP-g-MA<sub>Lab</sub> as a consequence of hydrolysis reactions on the anhydride grafted to the PP backbone (results not shown) [32]. During thermal degradation, these groups could also represent weak sites for the beginning of the decomposition process.

When the OMMT is added to the PP/PP-g-MA matrices, an increase in  $T_{deg}$ , from 445 °C to 456 °C with the commercial agent as compatibilizer (NC<sub>C</sub>), and from 449 °C to 460 °C when the agent made in the laboratory was used (NC<sub>L</sub>), was obtained (Table 7). It is worth mentioning that the onset temperature, which is the temperature at the beginning of the decomposition process, located at 397 and 394 °C for the matrices, respectively, suffers an important increase for both binary nanocomposites (increments of 36 °C for NC<sub>C</sub> and 29 °C for NC<sub>L</sub>). These values are higher than those of Qin et al. [16], who reported a 20 °C increase in the temperature at maximum rate of PP/OMMT nanocomposites and are slightly lower than those of Hambir et al. [4], that reported a 46 °C increase in the onset temperature of PP/Cloisite nanocomposites. A similar trend was observed for the activation energy. In the present work, an  $E_a$  value of 567 kJ/mol for the binary nanocomposite made with the commercial agent used as compatibilizer (NC<sub>C</sub>) and of 404 kJ/mol for the analogous nanocomposite with the laboratory made agent (NC<sub>L</sub>) were obtained. The former value agrees well with those reported for Qin et al. [16] for PP/OMMT nanocomposites: 532 and 571 kJ/mol.

The improvements in the thermal stability and the activation energy in the nanocomposites are attributed to the partial exfoliation of the clay in the matrix that restricts the easy diffusion of volatiles from the bulk, through a labyrinth effect [2,4,15,33]. Both binary nanocomposites showed the same degree of dispersion with predominantly intercalated structures [34]. The difference in the degradation parameters between both binary nanocomposites could lie in the distinct chemical structures present in the grafted PP made in the laboratory, as it was already mentioned; as a result, a lower thermal stability was achieved for the NC<sub>L</sub>.

Another explanation for the higher thermal stability of these nanocomposites compared to that of the corresponding matrices involves the different kinds of polymer di-radicals produced during the decomposition process. Inside of the nanocomposite, due to the fact that clay platelets can confine these radicals, crosslinking and recombination reactions become much more probable than the radical transfer and subsequent scission reactions, typical of the polyene polymer. These crosslinked and branched structures require more energy to be decomposed [33].

Fig. 5(a) and (b) show the TGA traces for ternary nanocomposites with either mPE or EVA as minority phases. It can be seen that the addition of the elastomeric mPE component to the matrix in polymer blends improve their thermal stability. In general, the introduction of the nanoclay to the blends with mPE increases the  $T_{onset}$  and the activation energy, as seen in Table 8. Additionally, that table unfolds that the ternary nanocomposites with mPE (NC<sub>C</sub> mPE) exhibit higher degradation temperatures than the analogous blend, with an increase of 8–12 °C for both compositions. Sun et al. [2] also reported higher onset temperatures on PP nanocomposites with poly(ethylene-co-octene), compared to the analogous blend and binary PP nanocomposite. They postulated that in ternary PP nanocomposites with poly(ethylene-co-octene), a more compact network that comprised both the clay and the second phase is formed. This contributes to a better thermal stability.

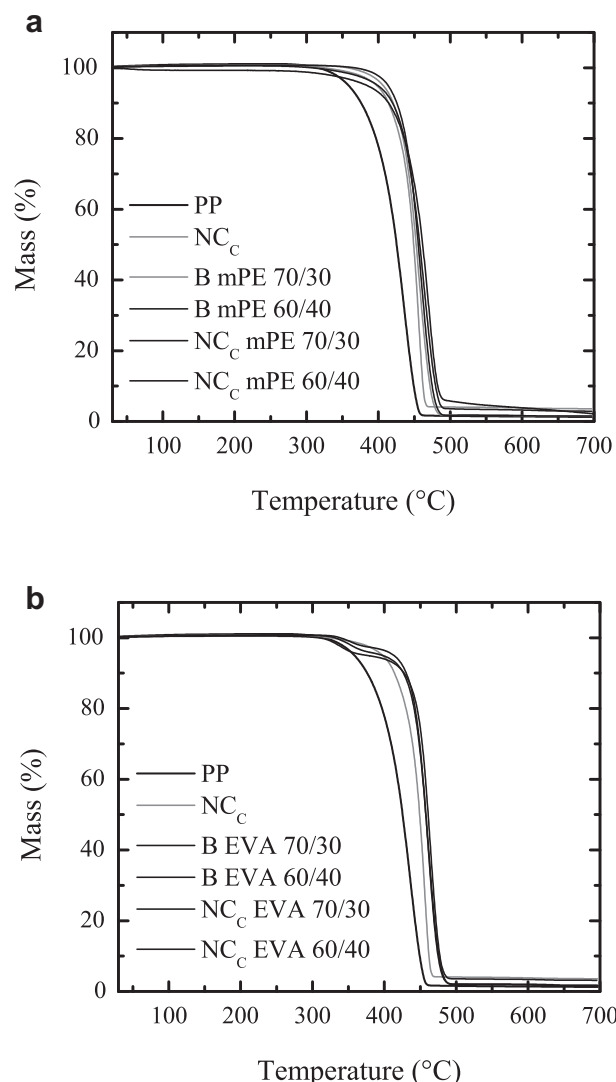


Fig. 5. Non-isothermal TGA curves of neat PP, binary nanocomposites (NC<sub>C</sub>), PPmatrix blends (B) and ternary nanocomposites with (a) mPE and (b) EVA as the minority phases.

On the other hand, when EVA is added to the PP matrix in the polymer blends a significant decrease in the thermal stability of the matrix is achieved, as can be seen in Table 9. Furthermore, the introduction of the nanoclay into the blend decreases even more this property. However, when the second stage of degradation is taken into consideration, the ternary nanocomposites with EVA exhibit higher  $E_a$  and degradation temperature values than those of the analogous blends, for both compositions. The presence of the

Table 8

Thermal degradation parameters determined by TGA of PPmatrix/mPE blends and ternary PPmatrix/mPE nanocomposites.

System	1st step		
	$T_{onset}$ (°C)	$T_{deg}$ (°C)	$E_a$ (kJ/mol)
B mPE 70/30	422	458	289
B mPE 60/40	425	460	283
NC <sub>C</sub> mPE 70/30	432	470	349
NC <sub>C</sub> mPE 60/40	441	468	399
NC <sub>L</sub> mPE 70/30	430	449	393
NC <sub>L</sub> mPE 60/40	427	444	365

**Table 9**  
Thermal degradation parameters determined by TGA of PPmatrix/EVA blends, binary nanocomposites and ternary PPmatrix/EVA nanocomposites.

System	1st step			2nd step		
	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>deg</sub> (°C)	Ea (kJ/mol)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>deg</sub> (°C)	Ea (kJ/mol)
B EVA 70/30	323	352	216	431	462	325
B EVA 60/40	320	351	191	430	462	304
NC <sub>C</sub> EVA 70/30	309	332	176	435	467	381
NC <sub>C</sub> EVA 60/40	309	337	174	438	465	371
NC <sub>L</sub> EVA 70/30	313	348	170	426	448	322
NC <sub>L</sub> EVA 60/40	310	346	168	424	447	266

organoclay makes the first deacetylation step process to take place at a slightly lower temperature, as can be seen in Table 9 for the ternary nanocomposites, compared to the corresponding blends.

According to Martins et al. [7] and Valera-Zaragoza et al. [8], in ternary PP nanocomposites with EVA the layers of the organo-modified Cloisite are mainly localized in the EVA phase because of a stronger affinity of the nanosilicates for this copolymer than for the compatibilizing agent, which is in lower concentrations. Therefore, something in the organoclay located in the EVA phase could catalyze the deacetylation process of this copolymer. Several authors have established that for the organomodified clays with octadecylamine, the thermal decomposition of the alkyl ammonium salts takes place between 200 and 400 °C [15], through a Hofmann elimination mechanism that leads to the formation of ammonia, a corresponding olefin and an acidic site on the clay occupied only by a proton [15,35]. These acidic sites on the silicate layers could react with ethylene units of the copolymer or with acetic side groups in the backbone and create the active unsaturations that catalyze the deacetylation reactions in EVA. The accelerated deacetylation process that occurs in EVA nanocomposites compared to that in the neat EVA matrix has been attributed to this mechanism [15,33]. This acidic catalysis could be the explanation for the lower T<sub>deg</sub> and Ea values for this step in the ternary nanocomposites of the present work compared to those of the analogous blend and neat EVA (see Fig. 5(b) and Tables 7 and 9).

It is worth mentioning that the introduction of the third elastomeric component to the nanocomposites slightly increases the degradation peak temperatures of the main chain scission process by around 5–14 °C compared to that of the binary nanocomposite, when the commercial agent was used, as shown in Tables 7–9.

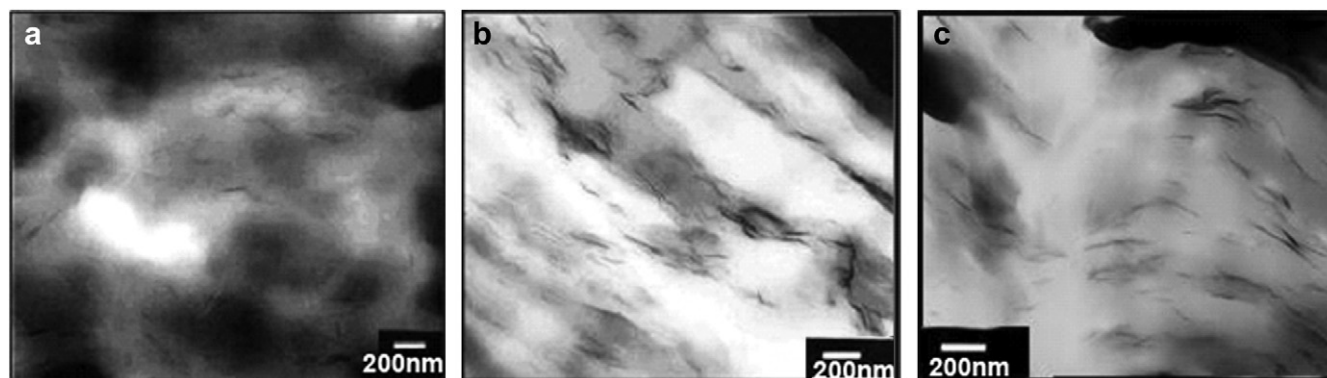
In the case of the PPmatrix/mPE system, the higher degradation temperature of neat mPE than that of the PP matrix is a physical feature that contributes to improve the degradation peak

temperature of binary nanocomposites when this elastomeric phase is included. Sun et al. [2] reported that in ternary PP nanocomposites with poly(ethylene-co-octene), the organoclay was mainly located at the interphase or inside the poly(ethylene-co-octene) phase. The results of the present study could be explained as a contribution of the two previous mechanisms combined: the higher values of the degradation peak temperature of mPE and the probable localization of the organoclay. In the case of the systems containing the compatibilizing agent prepared in the laboratory, its inherent susceptibility owing to its chemical structure with diacid side groups prevails over the localization of the clay, thus decreasing the degradation peak temperature. The decreasing trend for the observed Ea values could be explained by the lower activation energy of the neat mPE compared to that of the binary nanocomposites, ascribed to its inherent degradation mechanism as mentioned before (see Tables 7 and 8).

Another trend was observed when binary composites and ternary composites with EVA were compared during the second stage of degradation: the thermal stability lies somewhere between that of the NC<sub>C</sub> and EVA when the commercial agent was incorporated into the matrix as compatibilizer. When the compatibilizer made in the laboratory was used, the thermal stability of the ternary nanocomposites with EVA was even lower than that of the copolymer in terms of Ea values. The presence of acid groups in both the laboratory-made PP-g-MA and in the organoclay surface could catalyze the deacetylation process and as a consequence, the polyene degradation mechanism.

Concerning the effect of composition on the thermal stability of these ternary PP nanocomposites, it was notorious that in general, no matter what type of minority phase was used, the degradation peak temperature and the activation energy values seem to be reduced as the concentration of the elastomeric component was increased. This obeys, mainly, to the degree of dispersion or exfoliation of the nanosilicates in the nanocomposite. As can be seen in Fig. 6(a) and (b), more exfoliated structures are present when a lower content of EVA (or mPE, not shown) was used. Hence, a better thermal stability is exhibited. Some authors have reported that thermal stability of exfoliated nanocomposites is better than that of intercalated ones [2,4].

Regarding the performance of these ternary PP nanocomposites as a function of the type of compatibilizing agent used, it was evident that all the nanocomposites compatibilized with the agent made in the laboratory showed an inferior thermal stability (lower T<sub>deg</sub>) that can additionally be attributed to the mostly intercalated and tactoid structures adopted by the OMMT in these systems, as can be seen in the micrographs in Fig. 6(a) and (c).



**Fig. 6.** TEM images of ternary nanocomposites with (a) 30% and (b) 40% of EVA as minority phase and PP-g-MA<sub>Com</sub> as compatibilizer. (c) TEM images of ternary nanocomposites with 30% EVA as minority phase and PP-g-MA<sub>Tab</sub> as compatibilizer.

## 5. Conclusions

The kinetics of thermal degradation of binary and ternary PP nanocomposites with EVA and mPE using a commercial and laboratory-made compatibilizers was studied using the Coats – Redfern integral method to obtain the reaction order, and the  $E_2$  function methodology to calculate the activation energy. The binary nanocomposites exhibited higher degradation temperature and activation energy values than those of the neat polymers, for both compatibilizers used. However, only a slight increase in the thermal stability (activation energy values) was obtained when the organoclay was incorporated into the PPmatrix/mPE or PPmatrix/EVA blends.

The introduction of a third elastomeric component (mPE or EVA) to PP nanocomposites decreased the thermal stability of the conventional binary nanocomposites in terms of the  $E_a$  values obtained. The degradation peak temperatures of the main chain scission decomposition process in PPmatrix/mPE and PPmatrix/EVA systems was increased by around 10–15 °C compared to that of the binary PP nanocomposites, when the commercial compatibilizer was used. Also, the incorporation of the commercial compatibilizer generated more exfoliated structures on the ternary nanocomposites that contributed to a better thermal stability.

The degradation mechanisms of the PP ternary nanocomposites with mPE involve multiple crosslinking and chain branching reactions in the mPE and chain scissions in the PP, occurring on the same temperature range. In the decomposition of ternary nanocomposites with EVA, besides the previously mentioned mechanisms, an early accelerated deacetylation process occurred at lower temperatures than that in neat EVA. This process could be catalyzed by acidic sites present in the organoclay.

## References

- [1] Sinha-Ray S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog Polym Sci* 2003;28:1539–641.
- [2] Sun T, Dong X, Du K, Wang K, Fu Q, Han CC. Structural and thermal stabilization of isotactic polypropylene/organomontmorillonite/poly(ethylene-co-octene) nanocomposites by an elastomer component. *Polymer* 2008;49:588–98.
- [3] Velasco JI, Ardanuy M, Realinho V, Antunes M, Fernández AI, González-Peña JI, et al. Polypropylene/clay nanocomposites: combined effects of clay treatment and compatibilizer polymers on the structure and properties. *J Appl Polym Sci* 2006;102:1213–23.
- [4] Hambir S, Bulakh N, Jog JP. Polypropylene/clay nanocomposites: effect of compatibilizer on the thermal, crystallization and dynamic mechanical behavior. *Polym Eng Sci* 2002;42:1800–7.
- [5] Liu X, Wu Q. PP/clay nanocomposites prepared by grafting – melt intercalation. *Polymer* 2001;42:10013–9.
- [6] He J-D, Cheung M-K, Yang M-S, Qi Z. Thermal stability and crystallization kinetics of isotactic polypropylene/organomontmorillonite nanocomposites. *J Appl Polym Sci* 2003;89:3404–15.
- [7] Martins CG, Larocca NM, Paul DR, Pessan LA. Nanocomposites formed from polypropylene/EVA blends. *Polymer* 2009;50:1743–54.
- [8] Valera-Zaragoza M, Ramirez-Vargas E, Medellín-Rodríguez FJ. Preparation and morphological evolution of heterophasic PP-EP/EVA/organoclay nanocomposites: effect of the nanoclay organic modifier. *J Appl Polym Sci* 2008;108:1986–94.
- [9] Pandey JK, Raghunatha-Reddy K, Pratheep-Kumar A, Singh RP. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polym Degrad Stab* 2005;88:234–50.
- [10] Chan JH, Balke ST. The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric Analyses *Polym Degrad Stab* 1997;57:135–49.
- [11] Peterson JD, Vyazovkin S, Wight CA. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene). *Macromol Chem Phys* 2001;202:775–84.
- [12] Albano C, de-Freitas E. Thermogravimetric evaluation of the kinetics of decomposition of polyolefin blends. *Polym Degrad Stab* 1998;61:289–95.
- [13] Albano C, González J, Ichazo M, Kaiser D. Thermal stability of blends of polyolefin and sisal fiber. *Polym Degrad Stab* 1999;66:179–90.
- [14] Albano C, Sanchez G. Study of the mechanical, thermal, and thermodegradative properties of virgin PP With recycled and non-recycled HDPE. *Polym Eng Sci* 1999;39:1456–62.
- [15] Zanetti M, Camino G, Thomann R, Mülhaupt R. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites. *Polymer* 2001;42:4501–7.
- [16] Qin H, Zhang S, Zhao C, Yang M. Zero-order kinetics of the thermal degradation of polypropylene/clay nanocomposites. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2005;43:3713–9.
- [17] Zheng K, Yao X, Tian X, Chen L, He H, Li Y. Synthesis and thermal behavior of silica-graft-polypropylene nanocomposites studied by step-scan DSC and TGA. *J Macromol Sci Part B Phys* 2006;45:493–505.
- [18] Coats AW, Redfern JP. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature* 1964;201:68–9.
- [19] Chen H-J, Lai K-M, Lin Y-C. Methods for determining the kinetic parameters from nonisothermal thermogravimetry: a comparison of reliability. *J Chem Eng Jpn* 2004;37:1172–8.
- [20] Mamleev V, Bourbigot S, Bras ML, Duquesne S, Sestak J. Modelling of non-isothermal kinetics in thermogravimetry. *Phys Chem Chem Phys* 2000;2:4708–16.
- [21] Budrugaec P, Segal E. Some methodological problems concerning non-isothermal kinetic analysis of heterogeneous solid–gas reactions. *Int J Chem Kinet* 2001;33:564–73.
- [22] Bourbigot S, Flambard X, Duquesne S. Thermal degradation of poly(p-phenylenebenzobisoxazole) and poly(p-phenylenediamine terephthalamide) fibres. *Polym Int* 2001;50:157–64.
- [23] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull Chem Soc Jpn* 1965;38:1881–6.
- [24] Kissinger HE. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal Chem* 1957;29:1702–6.
- [25] Freeman ES, Carroll B. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: the thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. *J Phys Chem* 1958;62:394–7.
- [26] Horowitz HH, Metzger G. A new analysis of thermogravimetric traces. *Anal Chem* 1963;35:1464–8.
- [27] Reich L, Stivale SS. Kinetic parameters from thermogravimetric curves. *Thermochim Acta* 1978;24:9–16.
- [28] Urbanovici E, Popescu C, Segal E. Improved iterative version of the Coats-Redfern method to evaluate non-isothermal kinetic parameters. *J Therm Anal Calorim* 1999;58:683–700.
- [29] Ramírez-Vargas E, Navarro-Rodríguez D, Medellín-Rodríguez FJ, Avila-Orta CA, Solís-Rosales SG, Lin JS. Morphological and mechanical properties of polypropylene [PP]/poly(ethylene vinyl acetate) [EVA] blends. II: polypropylene-(ethylene-propylene) Heterophasic Copolymer (PP-EP)/EVA systems. *Polym Eng Sci* 2002;42:1350–7.
- [30] Medellín-Rodríguez FJ, Mata-Padilla JM, Hsiao BS, Waldo-Mendoza MA, Ramírez-Vargas E, Sánchez-Valdes S. The effect of nanoclays on the nucleation, crystallization, and melting mechanisms of isotactic polypropylene. *Polym Eng Sci* 2007;47:1889–97.
- [31] Rimez B, Rahier H, Van-Assche G, Artoos T, Biesemans M, Mele BV. The thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part I: experimental study of the degradation mechanism. *Polym Degrad Stab* 2008;93:800–10.
- [32] Sclavons M, Franquinet P, Carlier V, Verfaillie G, Fallais I, Legras R, et al. Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy. *Polymer* 2000;41:1989–99.
- [33] Costache MC, Jiang DD, Wilkie CA. Thermal degradation of ethylene–vinyl acetate copolymer nanocomposites. *Polymer* 2005;46:6947–58.
- [34] Palacios J, Perera R, Rosales C. Influencia de la morfología en las propiedades de nanocompuestos de mezclas de polipropileno/polietileno metalocénico. *Rev Fac Ing UCV*. 2011;in press.
- [35] Zhu J, Uhl FM, Morgan AB, Wilkie CA. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. *Chem Mater* 2001;13:4649–54.