Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

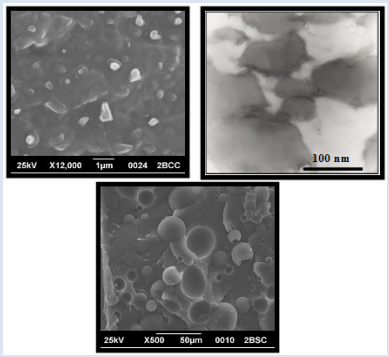
www.rlmm.org

# ESTUDIO DE MEZCLAS DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO) CON POLIPROPILENO Y NANOCOMPUESTOS CON MONTMORILLONITA

*Carmen Rosales[1*], Marcos Sabino[2], Rosestela Perera[1], Héctor Rojas[3] y Numalbert Romero[4]*

1: Dpto. de Mecánica, 2: Dpto. de Química, Grupo B[5]IDA, 3: Laboratorio de Materiales y Manufactura "E" y 4: Coordinación de Ingeniería de Materiales. Universidad Simón Bolívar. Valle de Sartenejas, Caracas, Venezuela.

** e-mail: crosales@usb.ve*




## RESUMEN

La presente investigación se centró en el estudio de la influencia de la degradación durante el procesado en la morfología y en las propiedades de tracción de mezclas de poli (ácido láctico), montmorillonita y dos tipos de poliolefinas como fases dispersas. Como compatibilizantes de ambas fases se emplearon dos polímeros funcionalizados con anhídrido maleico. Las mezclas se prepararon en un mezclador interno a 200°C y se caracterizaron mediante viscosimetría capilar en solución y espectroscopía infrarroja (FTIR) de la fase PLA, y microscopía electrónica de barrido y de transmisión. El procesamiento del PLA en fundido produjo la degradación termo-mecánica y oxidativa del polímero y una abrupta disminución de su peso molecular. Los altos valores en los tamaños de partícula de la fase dispersa y las bajas propiedades de tracción de las mezclas sin montmorillonita fueron atribuidos a esta degradación de la fase PLA durante el procesado. La variación del peso molecular viscosimétrico de las mezclas sin la carga es función del tipo de fase dispersa y de la eficiencia como emulsificante del agente compatibilizante utilizado. La presencia de la montmorillonita aumentó ligeramente el valor del módulo de Young's de las mezclas, a diferencia de las demás propiedades de tracción. Asimismo la presencia de montmorillonita indujo una reducción del tamaño de partícula de la fase dispersa.

*Palabras Claves: mezclas de poli(ácido láctico), polipropileno, nanocompuestos de poli(ácido láctico), montmorillonita, agente compatibilizante.*

# STUDY OF BLENDS OF POLY (LACTI ACID) WITH POLYPROPYLENE AND NANOCOMPOSITES WITH MONTMORILLONITE

## ABSTRACT

In the present work, the influence of degradation during the processing in the tensile properties of blends of poly (lactic acid), montmorillonite and two types of polyolefins as dispersed phases was studied. Polymers grafted with maleic anhydride were employed as the compatibilizing agents. The nanocomposites and their blends were prepared in an internal mixer at 200°C and characterized using solution viscometry of the PLA phase, infrared spectroscopy (FTIR) and transmission and scanning electron microscopy (TEM and SEM). The melt processing of the PLA produced its thermo-mechanical degradation and a steep decrease in its molecular weight. The large size of the dispersed phases in the PLA and the poor tensile properties of the blends without clay were attributed to the thermal degradation of the PLA matrix during their processing. Changes in the molecular weight of the PLA in blends without montmorillonite depend on the type of disperse phase and on the efficiency as emulsifier of the compatibilizing agent employed. The presence of montmorillonite slightly increased the Young's modulus values of the blends. Smaller particle sizes of the dispersed phase were found in blends with the clay; however, optimal tensile properties were not found.

*Keywords: poly(lactic acid) blends, polypropylene, poly(lactic acid) nanocomposites, montmorillonite, compatibilizer agent.*

## 1. INTRODUCCIÓN

El mezclado de polímeros permite obtener materiales con buenas propiedades físicas y procesabilidad con un amplio rango de aplicaciones en la industria [1]. Sin embargo, la obtención de propiedades óptimas sólo es posible con una adecuada adhesión entre la matriz polimérica y las diversas fases poliméricas de una mezcla [1, 2]. En las mezclas de poliolefinas y polímeros polares, el anhídrido maleico (AM) ha sido el monómero más empleado en el proceso de funcionalización de poliolefinas y compatibilización para mejorar la adhesión entre las fases [3].

Por otra parte, los nanocompuestos de matrices poliméricas con arcillas han sido desarrollados para mejorar las propiedades mecánicas, así como también las propiedades térmicas y de permeación a los gases, entre otras. Estas mejoras son muy superiores a las que se obtienen a través del mezclado con refuerzos convencionales. La mejorada resistencia mecánica de estos nanocompuestos es consecuencia de que al menos una de las dimensiones de las partículas se encuentra en el rango de los nanómetros, y al ser dispersadas uniformemente, originan una gran área superficial que permite un nivel de refuerzo elevado. Generalmente se requiere un bajo contenido de carga (menor que 5 %), si se compara con los compuestos poliméricos convencionales (10 al 30%). Las mejoras en las propiedades de mezclas cargadas con nanopartículas dependerán de la relación de aspecto de la carga, de su grado de dispersión y la adhesión en la interfase matriz-carga [4-8]. Siendo la montmorillonita (MMT) una de las arcillas más utilizadas para este fin.

Los poliésteres alifáticos y en particular el poli (ácido láctico), son materiales biodegradables, con buenas propiedades mecánicas y con una excelente biocompatibilidad [9]. Sin embargo, los mayores inconvenientes para una utilización más amplia de los polímeros biodegradables vienen dados por su alto costo, que no es competitivo con el costo de las poliolefinas, y su degradación durante el procesamiento. La utilización de mezclas de polímeros biodegradables con poliolefinas podría contribuir de manera positiva en la mejora de los polímeros biodegradables con el fin de extender la aplicación de los mismos y lograr una progresiva sustitución de las poliolefinas (PEs y PP). En las mezclas se podría modificar el proceso de degradación natural del polímero biodegradable a fin de obtener una velocidad de degradación acorde con la aplicación deseada, o bien la fase dispersa actuaría como un relleno y disminuiría el coste del material sin afectar en gran medida sus propiedades mecánicas ni su degradación (en compostaje). Por otra parte, la degradación térmica del PLA ha sido ampliamente estudiada por termogravimetría TGA [9, 10]. También estudios de la degradación durante el procesado han sido realizados [11-15]. Sin embargo, en la mayor parte de las investigaciones en mezclas de poli (ácido láctico) con poliolefinas y/o nanocompuestos de PLA con arcilla no se estudia el efecto de la degradación durante el procesamiento de la fase PLA y su posterior influencia en morfología y en las propiedades de tracción de estos materiales [4-8, 16-20].

En este sentido, la presente investigación se centró en el estudio de la influencia de la degradación durante el procesado de mezclas de poli (ácido láctico), montmorillonita comercial (Cloisite 30B) y dos tipos de polipropileno como fases dispersas y su influencia en las propiedades de tracción. Con el objetivo de optimizar las propiedades mecánicas del poli (ácido láctico) se prepararon nanocompuestos con montmorillonita y mezclas con polipropilenos. Como agente compatibilizante de ambas fases se emplearon polímeros funcionalizados con anhídrido maleico; y su grado de funcionalización se evaluó mediante espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR). La influencia de la degradación durante el procesamiento de la fase PLA en las mezclas se estudió mediante viscosimetría capilar en solución. En general para caracterizar estos nanocompuestos y sus mezclas se usó espectroscopía infrarroja (FTIR), y microscopía electrónica de transmisión y de barrido (MET y MEB).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### *2.1 Materiales.*

Se utilizó como fase continua de las diferentes mezclas un poli (ácido láctico) 2002D proveniente de Natureworks. Así mismo se utilizaron dos (2) tipos de polipropileno como fases dispersas: un homopolímero (PP1) y un copolímero de etileno-propileno (EP) suministrados por Propilven. Como agentes compatibilizantes se usaron dos polímeros funcionalizados con anhídrido maléico: un terpolímero comercial estireno/etileno-

©2014 Universidad Simón Bolívar

butileno/estireno funcionalizado (SEBSf) suministrado por Kraton C. A.; y un polipropileno grado extrusión con un bajo valor de índice de flujo y alta viscosidad (PP2) de Propilven C. A., el cual fue funcionalizado en nuestro laboratorio (PP2f) con anhídrido maleico (AM). Como iniciador para las reacciones de funcionalización del PP2 se empleó el peróxido de dicumilo (PDC). Se utilizó montmorillonita (OMMt) comercial (Cloisite-30B) de Southern Clay como nanocarga. En la Tabla 1 se resumen las características más relevantes de los polímeros empleados.

**Tabla 1.** Características de los polímeros empleados.

| *Polímero* | *Nombre comercial* | *MFI (dg/min.)* | *Tm (°C)* |
|---|---|---|---|
| PLA | PLA2002D | 7 | 145 |
| PP1 | PPJ700 | 11 | 162 |
| EP | PPJ643 | 8 | - |
| PP2 | PPJ300 | 1,4 | 162 |
| SEBSf | Kraton FG-1901 | 3,2 | - |

## 2.2 Funcionalización de ambas poliolefinas y preparación de las mezclas

Tanto las mezclas como la funcionalización del PP2 se realizaron en un mezclador interno (Haake 300) a 200 y 180ºC, respectivamente. En la funcionalización se emplearon 4 ppc de AM y 0,5 ppc de PDC. Luego de la funcionalización, el PP2f se solubilizó en o-dicloro-benceno a 120°C, considerando su carácter olefínico, se lavó muy bien con maléico y 0,5 ppc con acetona y se realizaron películas finas para su posterior caracterización por FTIR. Para la preparación de las mezclas, se realizó una mezcla física de las fases dispersas con el respectivo agente compatibilizante. Luego en el mezclador, primero se plastificó el PLA a 200ºC por 90 segundos a 60 rpm y luego se incorporaron la fase dispersa en conjunto con el agente compatibilizante (compatib) y se inició el mezclado a 80 rpm por 2,5 minutos adicionales. Por otra parte, en las formulaciones con carga se incorporó de manera simultánea el PLA y la nanocarga (montmorillonita) y se mezcló por 90 seg. a 60 rpm. En la Tabla 2 se muestran los componentes de las mezclas. La nomenclatura empleada es la siguiente: los subíndices A y B significan el tipo de agente compatibilizante empleado, siendo A: SEBSf y B: PP2f, y ($PLA^m$) se refiere al PLA con montmorillonita.

**Tabla 2.** Tipos de mezclas y compuestos.

| *Mezcla o compuesto* | *Poliolefina (19,5 %)* | *Compatib (5 %)* | *Arcilla (5 %)* |
|---|---|---|---|
| ($PLA^m$) | - | - | si |
| $PLA/PP1_A$ | PP1 | SEBSf | no |
| ($PLA^m$)/$PP_A$ | PP1 | SEBSf | si |
| $PLA/PP1_B$ | PP1 | PP2f | no |
| ($PLA^m$)/$PP1_B$ | PP1 | PP2f | si |
| $PLA/EP_A$ | EP | SEBSf | no |
| ($PLA^m$)/$EP_A$ | EP | SEBSf | si |
| $PLA/EP_B$ | EP | PP2f | no |
| ($PLA^m$)/$EP_B$ | EP | PP2f | si |

Una vez realizado el proceso de mezclado de las distintas formulaciones, se procedió a moldear láminas por compresión desde el fundido mediante el uso de una prensa hidráulica Carver Laboratory Press a una temperatura de 200°C y una presión variable; se moldearon seis láminas por formulación. Tanto el PLA como las mezclas se sometieron a un secado previo en un horno de vacío durante 24 horas a 55°C. La montmorillonita fue secada por 4 horas a 80°C.

## 2.3 Espectroscopía FTIR y reometrías capilar y dinámica.

Los espectros IR en un rango de 4000-500 $cm^{-1}$ del PP funcionalizado y de las mezclas se realizaron en un espectrómetro FTIR (Nicolet Magna 750) a una resolución de 4 $cm^{-1}$. Previamente, el PP2f se lavó con orto-diclorobenceno a alta temperatura (80°C) para eliminar tanto el anhídrido maléico como el iniciador que no reaccionaron en el proceso de funcionalización. Para determinar el grado de funcionalización del PP2f se analizaron películas moldeadas por compresión usando la curva de calibración reportada por Nachtigall et al. [22]. Se seleccionaron las bandas de absorbancia características del grupos carbonilo del AM (1.900-

©2014 Universidad Simón Bolívar

1.700 $cm^{-1}$) y la banda de absorción en el número de onda de ~1.160 $cm^{-1}$ que corresponde a la vibración del grupo metilo del polipropileno [21-22]. Además, para analizar por FTIR la fase PLA de cada muestra, ésta se separó por dilución usando cloroformo ($CHCl_3$), se filtró al vacío y luego se obtuvieron las películas muy finas por evaporación de solvente.

Las curvas de fluidez de los componentes de las mezclas se realizaron a una temperatura de 200°C en un reómetro capilar marca GÖTTFERT Reograph 2000 y un capilar de relación L/D = 30/1 y diámetro de 1 mm. Para determinar la influencia de las reacciones de funcionalización en la reometría dinámica de los polímeros funcionalizados se determinó tanto la viscosidad compleja como el módulo de almacenamiento a 200°C y 10 rad/s de frecuencia en un reómetro dinámico marca Haake RS-600. Debido al proceso de degradación termo-oxidativa del PLA la viscosidad de este material también se determinó a 200°C en el reómetro dinámico en función del tiempo y a 10 rad/s de frecuencia de oscilación.

### 2.4 Determinación de la viscosidad intrínseca

Se determinó la viscosidad intrínseca ([η]) del PLA, del PLA procesado y de la fase PLA de cada una de las mezclas empleando la técnica de viscosimetría capilar en solución usando cloroformo como solvente. Se usó un viscosímetro Ubbelohde Schott-Gerate (número I, Type 501 10 / I, K=0,009835 y de diámetro de capilar de 0,63 mm) y se prepararon soluciones diluidas a 0,25; 0,5; 0,75 y 1 % p/v. Se determinó a temperatura ambiente el peso molecular viscosimétrico (Mv) del PLA, del PLA procesado (PLAp) y de la fase PLA en las mezclas sin carga a partir de la ecuación de Mark-Houwink [9-10, 21]; considerando k = 1,31 x $10^{-2}$ mL/g y $\alpha$= 0,759 [23].

$$[\eta] = k M_v^{\alpha} \qquad (1)$$

### 2.5 Microscopía electrónica de transmisión (MET) y de barrido (MEB, y propiedades de tracción

La microscopía electrónica de barrido (MEB) a nivel de la superficie de fractura criogénica de las mezclas se realizó en un microscopio de barrido marca JEOL, modelo JSM-6390 previo recubrimiento con oro. Para el caso de las muestras degradadas, se observó sólo la superficie de cada lámina sometida a degradación en compostaje por 23 semanas bajo condiciones aeróbicas. La microscopía electrónica de transmisión (MET) se realizó en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM-1220. Todas las muestras fueron cortadas en finas capas (de espesor no mayor a 2000Å), con la ayuda de un Ultramicrotomo modelo Leica Ultracut UCT. Se realizaron pruebas de tracción uniaxial a cada una de las mezclas, empleando una máquina de ensayos universales marca Lloyd Instruments de AMETEK, modelo EZ20. Se evaluaron un total de 5 muestras por mezcla a 25 ºC y una velocidad de mordazas de 5 mm/min.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Funcionalización

Los grados de funcionalización de las poliolefinas funcionalizadas con AM en fundido no son elevados debido a las reacciones secundarias que compiten con la reacción de funcionalización, además se obtiene una modificación en las propiedades reológicas de estos materiales, con una elevada disminución de la viscosidad para el PP y el SEBS. Resultados similares han sido obtenidos en otras investigaciones [22, 24-26]. El PP2 que fue funcionalizado en nuestro laboratorio con AM, fue seleccionado por su menor índice de flujo y alta viscosidad (ver Tabla 1 y Figura 1). Para determinar su grado de funcionalización (GF) se consideró la relación de áreas de la banda del grupo carbonilo (1.785 $cm^{-1}$) y la banda característica del grupo metilo del PP2, alrededor de 1.160 $cm^{-1}$ ($A_{1.785cm}^{-1}/A_{1.160cm}^{-1}$). En la Tabla 3 se reportan los grados de funcionalización, la viscosidad compleja (η*), la relación de viscosidades (viscosidad del material funcionalizado entre la viscosidad del polímero puro, (RV1) y el módulo de almacenamiento (G') a una frecuencia de oscilación de 10 rad/s, 200°C.

El SEBSf comercial tiene los valores más altos en grado de funcionalización, viscosidad y módulo de almacenamiento. A mayor proporción de agente funcionalizante y/o iniciador se obtienen mayores grados de funcionalización debido a la mayor cantidad de radicales generados en estas reacciones. La disminución observada en $\eta^*$, *G'* y un *RV1< 1,* se pueden atribuir a que en el medio de reacción entrarían en competencia dos tipos de reacciones: la funcionalización como la reacción principal y la degradación por escisiones de cadena en el PP y en el SEBS como reacciones secundarias [24-26]. Las

©2014 Universidad Simón Bolívar

reacciones de escisiones de cadena y la gran reducción en viscosidad en el PP funcionalizado se producen en mayor proporción por la presencia de carbonos terciarios en este material. Por lo anterior fue que se seleccionó para funcionalizar un polipropileno grado extrusión de mayor viscosidad (PP2) que los empleados como fases dispersas (PP1 y EP) (ver Figura 1).

**Tabla 3.** Grado de funcionalización (GF), viscosidad compleja (η*), módulo de almacenamiento (G'), y relación de viscosidades (RV1) a 200°C y 10 rad/s.

| *Material/ Propiedad* | *PP2* | *PP2f* | *SEBS* | *SEBSf* |
|---|---|---|---|---|
| GF (% en peso) | - | 1,01 ± 0,02 | - | 1,6* |
| η* (Pa.s) | 2.915 | 420 | 6.147 | 4.615 |
| G' (Pa) | 10.120 | 1.040 | 40.133 | 22.926 |
| RV1 | - | 0,14 | - | 0,75 |

*Reportado por los suplidores

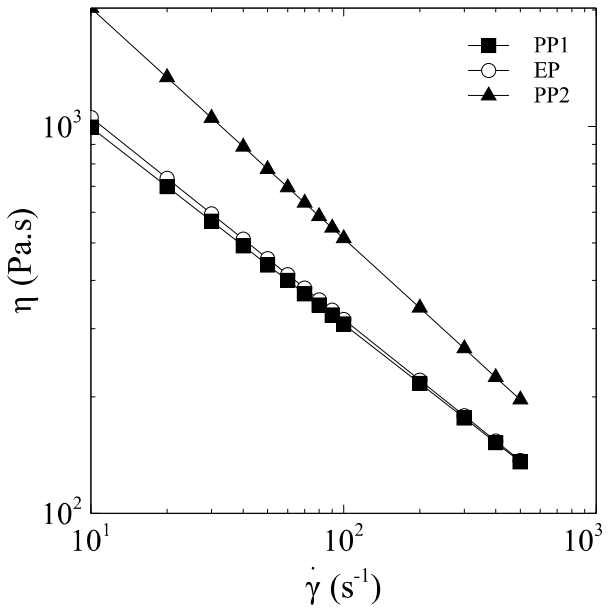



**Figura 1.** Viscosidad a 200°C en función de la velocidad de deformación de los PPs y del copolímero EP.

### 3.2 Reometrías capilar y dinámica

Para obtener un adecuado tamaño de partícula de la fase dispersa en mezclas reactivas, hay que tener en cuenta las propiedades reológicas de los componentes de las mezclas, así como las condiciones de procesamiento de las mismas, Hu [3]. Debido a lo anterior se determinaron las curvas de fluidez de los componentes de las mezclas en un reómetro capilar a 200°C. Las curvas de viscosidad en función de la velocidad de deformación se presentan en la Figura 1 para los tres polipropilenos utilizados (PP1, EP y PP2). Estos materiales muestran un comportamiento pseudoplástico en corte. Como se observa en dicha figura los polipropilenos empleados como fases dispersas (PP1 y EP) presentan un comportamiento similar en sus curvas de fluidez a altas velocidades de corte. Estos se seleccionaron para eliminar el efecto de la viscosidad de la fase dispersa en los tamaños de partícula de las mezclas elaboradas.

Con el fin de obtener bajos valores en los tamaños de partícula de la fase dispersa en mezclas inmiscibles de polímeros se deben emplear componentes (fase continua y fase dispersa) con similares viscosidades a la temperatura y a la velocidad de deformación en el mezclado [1-3]. Adicionalmente, debido al proceso de degradación termo-mecánica del PLA, la viscosidad de este material se determinó en un reómetro dinámico a 200°C y 10 rad/s de frecuencia de oscilación en función del tiempo y se encontró la viscosidad a tiempo cero ($\eta_{PLA}$ (0)), para eliminar el efecto de la degradación durante el ensayo en el reómetro, resultando un valor de 1.119 Pa.s.

### 3.3 Degradación durante el procesamiento y espectroscopía infrarroja (FTIR)

Las viscosidades intrínsecas ([η]) del PLA sin procesar, del PLA procesado (PLAp) y de la fase PLA correspondiente a cada una de las mezclas después de procesadas se determinaron por viscosimetría capilar en solución y éstos valores se presentan en la Tabla 4, a partir de la viscosidad intrínseca se determinaron los valores de sus pesos moleculares viscosimétricos ($M_V$). También se reporta la variación de Mv con respecto al PLA sin procesar ($\Delta M_V$).

Adicionalmente, mediante la técnica de espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) se caracterizaron cualitativamente, el poli (ácido láctico) (PLA), el PLA procesado (PLAp) y la fase PLA de las diferentes mezclas con el propósito de distinguir y analizar tanto la

©2014 Universidad Simón Bolívar

composición química característica del PLA como de la fase PLA en cada una de las mezclas. Tras haber observado detenidamente cada uno de los espectros, se pudo apreciar que en todos ellos aparecieron las bandas de absorción asociadas a la vibración de los grupos funcionales que conforman la molécula del PLA. El análisis se fundamentó básicamente en los cambios más significativos observados, que corresponden a variaciones alrededor de la banda del grupo carbonilo. En la Tabla 5 se reportan los picos de absorción para el PLA sin procesar (PLA) [9,10]. En las Figura 2 y 3 se presentan los espectros FTIR del PLA (PLA), de las mezclas sin carga y de aquellas con carga, respectivamente en un rango de número de onda desde 1.800 hasta 1.700 $cm^{-1}$. Tras haber observado detenidamente cada uno de los espectros, se pudo apreciar que en todos ellos aparecieron las bandas de absorción asociadas a la vibración de los grupos funcionales que conforman la molécula del PLA. Además los picos a 869 y 755 $cm^{-1}$ son característicos de las fases amorfas y cristalinas del PLA, respectivamente.

**Tabla 4.** Viscosidad intrínseca de la fase PLA ([η]), peso molecular ($M_V$) y su variación ($\Delta M_V$)

| *Material* | *[η] (mL/g)* | *$M_V x10^{-3}$ (g/mol)* | *$\Delta M_V$ (%)* |
|---|---|---|---|
| PLAp | 58 ± 9 | 63 | 67 |
| ($PLA^m$) | 40 ± 3 | 39 | 79 |
| $PLA/PP1_A$ | 44 ± 4 | 44 | 77 |
| ($PLA^m$)/$PP1_A$ | 40 ± 4 | 39 | 79 |
| $PLA/PP1_B$ | 53 ± 7 | 57 | 70 |
| ($PLA^m$)/$PP1_B$ | 45 ± 6 | 45 | 76 |
| $PLA/EP_A$ | 58 ± 8 | 63 | 67 |
| ($PLA^m$)/$EP_A$ | 42 ± 4 | 41 | 78 |
| $PLA/EP_B$ | 68 ± 8 | 79 | 58 |
| ($PLA^m$)/$EP_B$ | 47 ± 4 | 48 | 75 |

### *3.3.1 Poli(ácido láctico) y su nanocompuesto ($PLA^m$)*

El procesamiento del PLA recibido en forma de gránulos con un peso molecular viscosimétrico de $1{,}90x10^5$ g/mol estuvo sujeto a una temperatura de 200°C, lo cual en combinación al tiempo de residencia en la cámara del mezclador (5 minutos) y el efecto de cizallamiento impuesto por éste, hicieron posible la degradación térmo-mecánica del polímero y una abrupta disminución de su peso molecular viscosimétrico ($M_V$), como se hace evidente en la Tabla 4. Signore et al. [13], al utilizar el mismo PLA (2002D), encontraron una reducción del peso molecular promedio en número durante el procesamiento a 200°C de 41 %. También, Nuñez et al. [27] encontraron una disminución en 50 % de la viscosidad newtoniana de éste PLA procesado por extrusión a 210°C con respecto al PLA sin procesar.

**Tabla 5.** Grupos asociados a cada banda de absorción en el espectro IR del PLA*.

| *Número de onda ($cm^{-1}$)* | *Descripción* | *Asignación* |
|---|---|---|
| ~3571 | Estiramiento | -OH (libre) |
| ~2995, ~2944 | Estiramientos | $\sim CH_3$ |
| ~2881 | Estiramiento | ~CH |
| ~1755 | Estiramiento | ~C=O |
| ~1450 | Flexión simétrica ($\delta_s$) | $\sim CH_2$ |
| ~1380 y ~1350 | Flexión y agitación | -OH |
| ~1303 | Estiramiento (débil) | -C-O |
| ~1268 | Flexión grupo carbonilo | ~C=O |
| ~1214 | Estiramiento | ~C-O |
| ~1130 | Estiramiento asimétrico | -C-O-C |
| ~1090 | Estiramiento simétrico | -C-O-C |
| ~1047 | Flexión | -OH |
| ~926, ~868 | Estiramientos | -C-C- |

*Garlotta y Lim et al. [9, 10]

En otros trabajos [11-15] se ha reportado una sensibilidad muy alta del PLA a la degradación durante su procesamiento, ya que su estabilidad térmica depende en gran medida de factores como: la temperatura, de los esfuerzos de corte, de las trazas de monómero residual, presencia de humedad, 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 termo-mecánicas y de hidrólisis y/o alcohólisis. Adicionalmente, la degradación térmica del PLA puede seguir tres vías principales, fundamentados básicamente en un mecanismo vía radicales libres en

©2014 Universidad Simón Bolívar

presencia de oxígeno: *(i)* eliminación de grupos sustituyentes, *(ii)* escisión al azar y *(iii)* depolimerización [12, 14-15] (como se mostrara más adelante en la Figura 3). Tanto Liu et al. [12] como Signori et al. [13] no encontraron diferencias apreciables en las señales FTIR del PLA sin procesar con respecto al PLA procesado debido a que la cinética de degradación en un horno ventilado y en un mezclador interno es de escisiones de cadena al azar con reducción de los grupos carbonilos terminales del PLA procesado en una primera etapa.

Con respecto al nanocompuesto de PLA ($PLA^m$) es pertinente comparar los pesos moleculares viscosimétricos del PLA procesado (PLAp) y de la fase PLA en el ($PLA^m$), ya que muestran distintos valores, a pesar de que ambos fueron procesados bajo similares condiciones. La diferencia, y en específico, la mayor disminución del peso molecular viscosimétrico de la fase PLA en el nanocompuesto de PLA se puede atribuir a la presencia de la nanocarga en el sistema. A pesar de su tamaño (nano) y cantidad (5 ppc), la montmorillonita posee partículas inorgánicas, que dada su naturaleza hidrofílica y cantidad de iones metálicos, conduce al aumento de los esfuerzos de corte y la resultante ruptura de las cadenas de la fase PLA en este compuesto. Además de la mayor absorción de humedad (a pesar de que las muestras fueron secadas largo tiempo y al vacío). En la arcilla montmorillonita hay presencia de cationes (Na+, Ca2+, etc.), los cuales están en los espacios o "galerías" entre las capas de silicato, y éstos incrementan el carácter hidrofílico de la arcilla y por lo tanto de la interfase. Este carácter hidrofílico es el que permite que el agua pudiese solvatar a la arcilla, internándose en las "galerías" inter-laminares.

La existencia de interacciones entre los grupos diol presentes en el agente compatibilizante y el grupo éster en el PLA [4-5, 7-8, 28-30] conducen a un gran aumento de la viscosidad a bajas velocidades de deformación, es así como para el caso de PLA y la fase dispersa podrían limitar el completo filtrado de la matriz de PLA en el nanocompuesto y/o en las mezclas (mayor retención en el filtro del PLA acoplado a la montmorillonita modificada y/o a la fase dispersa). Sin embargo, los coeficientes de correlación obtenidos en la determinación de las viscosidades intrínsecas son elevados (mayores que 0,98). Además, los pesos moleculares viscosimétricos de la fase PLA han sido obtenidos en otras investigaciones en nanocompuestos de PLA a partir de la técnica de viscosidad intrínseca en solución [5, 14].

### *3.3.2 Mezclas sin carga*

En la Tabla 4 se encuentran variaciones apreciables entre los valores del peso molecular viscosimétrico ($M_V$) de la fase PLA en las respectivas mezclas sin carga con respecto al PLA sin procesar ($\Delta M_V$). Entre los factores que pueden afectar la degradación de la fase PLA en el proceso de mezclado se encuentran: el tipo de fase dispersa y la eficiencia del agente compatibilizante empleado cuya función emulsificante es rodear la fase continua (PLA) [1-3]. Adicionalmente, los copolímeros de etileno-propileno (EP) son materiales con una mayor estabilidad térmica durante el procesamiento a altas temperaturas que los homopolímeros de PP (PP1) debido a los carbonos terciarios presentes en mayor proporción en los homopolímeros de PP [25-26]. Estos últimos auspician las reacciones de degradación por escisiones de cadena y generan radicales libres en el proceso que podrían aumentar la degradación térmo-mecánica de la fase PLA en las mezclas sin carga. Los menores valores en los pesos moleculares viscosimétricos de la fase PLA y las mayores variaciones se encontraron para las mezclas sin carga con el homopolímero de PP ($PLA/PP1_A$ y $PLA/PP1_B$). En cuanto a la influencia del agente compatibilizante en la degradación de las mezclas, es muy complicado establecer comparaciones ya que el ambiente químico y la eficiencia de los compatibilizantes como agentes emulsificantes son muy diferentes. Sin embargo, la mayor eficiencia del agente compatibilizante como emulsificante (rodear la fase PLA) actuaría como una protección a la degradación de la fase PLA durante el procesado. Se esperaría una menor degradación de la fase PLA en la mezcla $PLA/EP_B$ debido a que la reacción de compatibilización establecida hace que la fase olefinica (térmicamente más estable) pueda servir como protector a la fase poliéster [18]. Como se explicará en otras secciones, la mezcla con menores tamaños de partícula de fase dispersa y mayor esfuerzo a la ruptura es la mezcla $PLA/EP_B$, que a su vez es la que posee la menor degradación de la matriz durante su procesamiento (menor variación del peso molecular viscosimétrico de la fase PLA con respecto al PLA sin procesar).

©2014 Universidad Simón Bolívar

En la Figura 2 se presentan los espectros FTIR del PLA (PLA) y de las mezclas sin carga en un rango de número de onda desde 1.800 hasta 1.700 $cm^{-1}$. En líneas generales, las vibraciones de estiramiento correspondientes al grupo carbonilo (C=O) presentan una banda de fuerte absorción en la región de 1.870-1.540 $cm^{-1}$. En ésta se observan los cambios en el máximo de la banda característica de los grupos carbonilos alrededor de 1.760 $cm^{-1}$ característico de la funcionalidad éster del PLA, y se aprecian ciertas variaciones en forma y desplazamiento de esta banda en las mezclas preparadas.

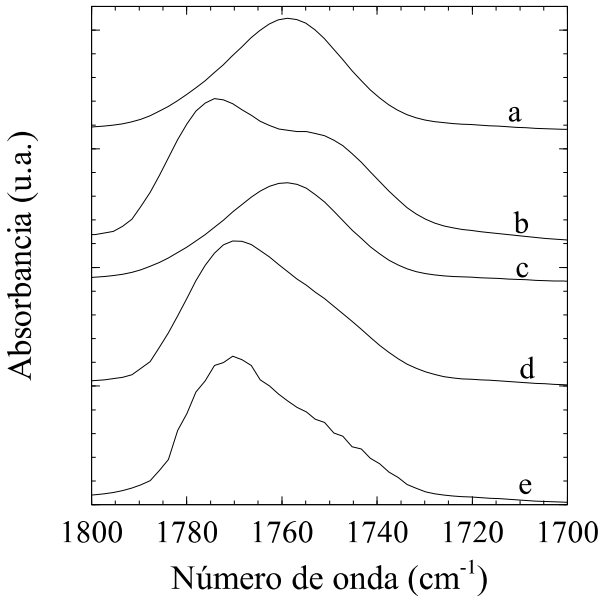



**Figura 2.** FTIR para el PLA procesado y de la fase PLA paraa las mezclas sin carga: (a) PLAp, (b)PLA/$PP1_A$, (c)PLA/$PP1_B$, (d)PLA/$EP_A$ y (e)PLA/$EP_B$.

En la fase PLA de las mezclas sin carga y en el PLA procesado (como es de esperarse) se ven bandas de carbonilos, siendo la señal más ancha para las mezclas PLA/$PP1_A$ y PLA/$EP_A$ con un desdoblamiento para la mezcla PLA/$PP1_A$ (curva b); este desdoblamiento y ensanchamiento se puede atribuir al cambio en el ambiente químico vibracional alrededor del carbonilo del PLA, generándose así mayor concentración de grupos carbonilos asociados a ácidos carboxílicos y otras modificaciones químicas que pudo sufrir el enlace éster original del PLA cuyos cambios se aprecian claramente en el diagrama del mecanismo termo-oxidativo propuesto en la Figura 3.

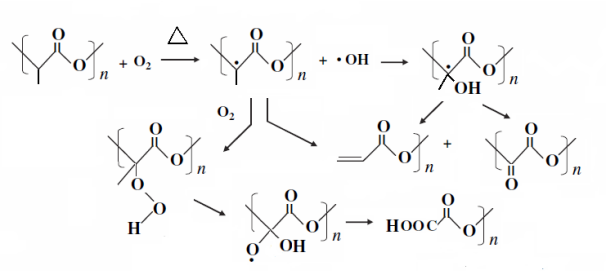


**Figura 3.** Esquema del posible mecanismo de degradación termo-oxidativa que induce el procesamiento en el poliéster.

Adicionalmente, se observó que la vibración de los grupos asociados a los números de onda ubicados entre 1.500-1.000 $cm^{-1}$ (y que no se muestran aquí por razones de espacio) es similar a la observada en el PLA y en las mezclas sin carga. Todas las mezclas tienen mayor vibración simétrica que asimétrica en los grupos –C-O-C (según lo visto en el doblete de ~1.130 y ~1.090 $cm^{-1}$). Esto probablemente es consecuencia de la cierta polaridad que puede generar la presencia de restos del agente compatibilizante, además de la formación de grupos funcionales donde está presente el oxígeno, como muestra el diagrama de la Figura 3, lo cual facilita o limita la vibración de ciertos grupos que podrían asociarse a la cadena molecular simple del PLA.

*3.3.3 Mezclas con carga*

En las mezclas con arcilla se encontró un peso molecular viscosimétrico similar al obtenido en el nanocompuesto de PLA y no se encontraron variaciones apreciables de los pesos moleculares de la fase PLA dentro del error experimental de los ensayos independientemente del tipo de fase dispersa y/o agente compatibilizante empleado. En la Figura 4 se presentan los espectros FTIR de la fase del PLA procesado (PLAp) y en las mezclas que contenían montmorillonita modificada (λ desde 1.800-1.700 $cm^{-1}$). En esta figura se observan similarmente un ensanchamiento y desplazamiento de su máximo hacia longitudes de onda mayores. Estos cambios se podrían atribuir al hecho conocido que la frecuencia de vibración es inversamente proporcional a la energía de vibración. Siendo así, si el número de onda aumenta ligeramente, es debido a que al ocurrir los procesos de despolimerización (como consecuencia del procesamiento), esto conlleva a la generación de estructuras de menor peso molecular, y por ende a una mayor

©2014 Universidad Simón Bolívar

concentración de grupos terminales de cadena. Estos grupos funcionales terminales de cadena (fundamentalmente grupos ácidos carboxílicos) modifican el ambiente químico vibracional alrededor del carbonilo y disminuyen su energía vibracional.

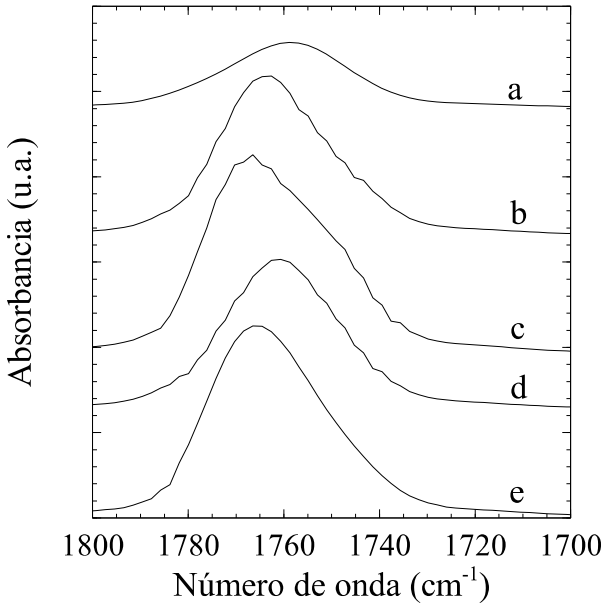



**Figura 4.** FTIR del PLA procesado y de la fase PLA de las mezclas con carga; a: PLAp, b: $(PLA^m)/PP1_A$, c: $(PLA^m)/PP1_B$, d: $(PLA^m)/EP_A$ y e: $(PLA^m)/EP_B$.

### 3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

*3.4.1 Mezclas sin carga*

El mezclado de polímeros inmiscibles permite obtener materiales con buenas propiedades físicas y procesabilidad con un amplio rango de aplicaciones en la industria, siempre y cuando se tomen en consideración aspectos relacionados con la polaridad, las propiedades reológicas y proporciones de los componentes [1-3]. En la Figura 5 se muestran los diferentes factores que influyen en la morfología de mezclas inmiscibles de polímeros y las interrelaciones entre ellos. En primer lugar el tipo de componentes y su composición (propiedades químicas, reológicas y de tracción). En el mezclado reactivo se incorporan materiales, generalmente copolímeros en bloque o en injerto y/o polímeros funcionalizados que poseen segmentos capaces de promover enlaces moleculares tales como puentes de hidrógeno, enlaces covalentes, interacciones dipolo-dipolo, interacciones iónicas y/o reacciones químicas entre los componentes de la mezcla a lo largo de la interfase. También el tipo de mezclador tiene una gran influencia (esfuerzos de corte y temperatura) [1-3, 31]. En el mezclador interno utilizado, las velocidades de deformación para 80 rpm son de: 108 y 11 $s^{-1}$ en la menor y mayor tolerancia de los rotores, respectivamente [32]. La mayor velocidad de deformación produce mayores esfuerzos de corte en la región de menor tolerancia de los rotores.

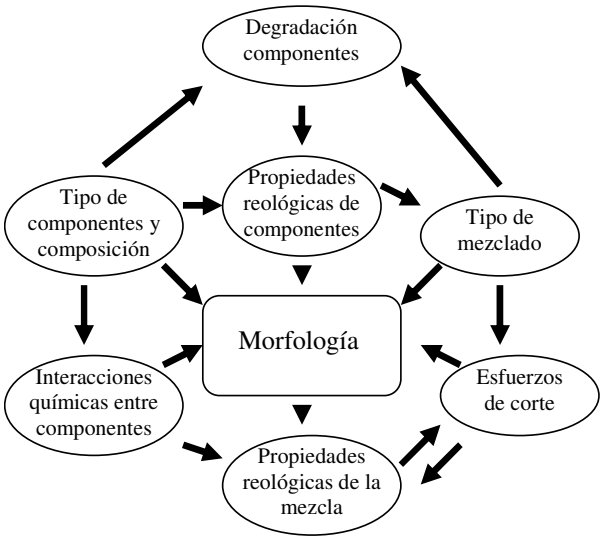



**Figura 5.** Factores que afectan la morfología de mezclas inmiscibles de polímeros [1-3].

Otro factor a considerar es la influencia de la degradación durante el procesado del PLA. La relación de viscosidades ($\eta_{FD}/\eta_{PLA}$ (0)); viscosidad de la fase dispersa y la viscosidad del PLA sin tomar en cuenta el efecto de la degradación del PLA, es decir la viscosidad a tiempo cero a 200°C y 10 $s^{-1}$ de velocidad de deformación determinada en el reómetro dinámico, se encuentra alrededor de 0,84 para ambas fases dispersas (PP1 y EP). A mayores velocidades de deformación esta relación disminuye debido al mayor carácter pseudoplástico de las fases dispersas en comparación al PLA (ver Figura 1). Sin embargo, la degradación termo-mecánica, oxidativa e hidrolítica de la fase PLA en el mezclador interno a 200°C, aumenta esta relación de viscosidades y por ende el tamaño de partícula de la fase dispersa (hay una disminución de la viscosidad de la fase PLA producto de la degradación por escisiones de cadena). Además, los menores esfuerzos de corte de la matriz (PLA) generados en el mezclador (debido a las bajas viscosidades de la fase PLA) también aumentarían estos tamaños de partícula.

En general, el rango óptimo en estas relaciones de

©2014 Universidad Simón Bolívar

viscosidades (fase dispersa-matriz) para obtener adecuados tamaños de partícula de la fase dispersa en mezclas inmiscibles debería encontrarse entre 0,3 y 1 [1-3]. En la Figura 6 se presentan las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) de las mezclas sin carga ($PLA/PP1_A$, $PLA/PP1_B$, $PLA/EP_A$ y $PLA/EP_B$), y en la Figura 7 la distribución de tamaños de partícula de la fase dispersa para estas mezclas. En todas las mezclas sin carga se encontraron altos valores en los tamaños de partícula de la fase dispersa y en la distribución de tamaños. Los mayores valores en estos tamaños de partícula se encontraron para las mezclas sin carga con PP1 como fase dispersa y PP2f como agente compatibilizante. En la mezcla $PLA/EP_B$ se observan los menores tamaños de partícula y una menor distribución de tamaños. Estos altos valores en las dimensiones de las partículas de la fase dispersa se pueden asociar a la degradación de la fase PLA en las mezclas durante su procesamiento y a la eficiencia del agente compatibilizante empleado.

En la mezcla $PLA/PP1_A$, hay un aumento en la relación de viscosidades y una disminución de los esfuerzos de corte en el proceso de mezclado (menor viscosidad de la fase PLA por efectos de degradación). Parámetros que afectan negativamente la disminución del diámetro de las partículas de la fase dispersa. Asimismo, se esperaría una mayor adhesión entre las fases para el terpolímero funcionalizado con anhídrido maléico (SEBSf) ya que posee el mayor grado de funcionalización. Sin embargo, este material posee la más alta viscosidad y su tiempo de difusión (migración hacia la fase dispersa) debe ser mayor en comparación al PP2 funcionalizado (PP2f) con menor viscosidad (ver Tabla 3). Además, el menor valor en el módulo de almacenamiento del PP2f en comparación al SEBSf (ver Tabla 3) permite un mayor estiramiento de la fase dispersa rodeada del agente compatibilizante y por ende menores tamaños de partícula. En el proceso de fractura criogénica, algunas partículas de la fase dispersa fueron expulsadas por esta insuficiente adhesión y aparecen espacios huecos (baja eficiencia del agente compatibilizante empleado y/o poca cantidad).

### *3.4.2 Mezclas con carga*

En referencia a las mezclas con la arcilla montmorillonita modificada (Figura 8), se observan menores tamaños de partícula de la fase dispersa que en las mezclas sin carga y no se aprecia una gran cantidad de espacios huecos (fases dispersas expulsadas por la fractura criogénica). Además, los menores tamaños de partícula se encuentran para las mezclas con el SEBSf como compatibilizante (mezclas $(PLA^m)/PP1_A$ y $(PLA^m)/EP_A$).

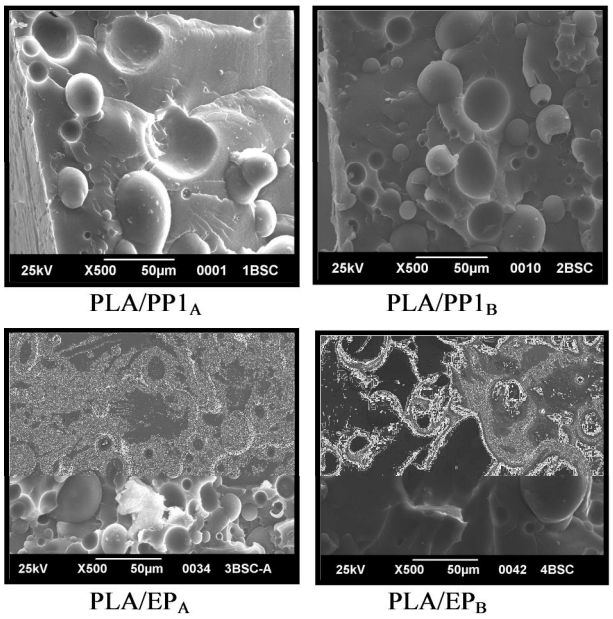



**Figura 6.** Micrografías MEB de las mezclas sin arcilla.

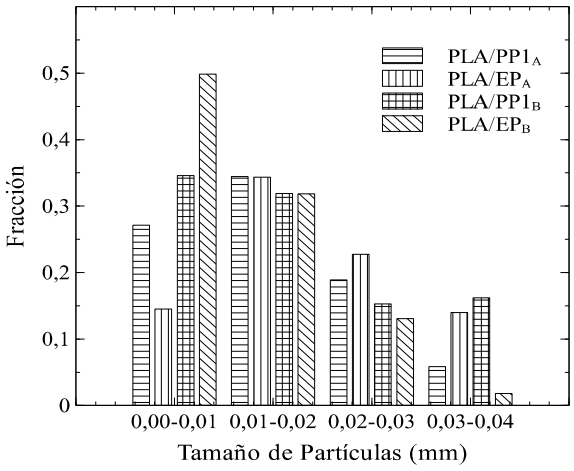



**Figura 7.** Distribución de tamaños de la fase dispersa en las mezclas sin arcilla.

Se ha reportado que las laminillas de arcilla dispersas en el PLA aumentan la viscosidad de la mezcla y una reducción de los tamaños de partícula de la fase dispersa debería obtenerse [28-30]. Otro efecto que se ha observado en este tipo de mezclas

es la migración de la arcilla hacia el componente con mayor polaridad (en este caso el agente compatibilizante) formando una barrera que impide la coalescencia de las partículas y por ende una gran reducción de tamaños [33-36]. Ambos factores (alta viscosidad y migración de la arcilla) podrían explicar los menores tamaños de partícula de las mezclas con el SEBSf (éste tiene el mayor grado de funcionalización, mayor carácter polar). Por otra parte, las morfologías de estas mezclas son muy diferentes a las observadas en las mezclas sin carga. Existen formas irregulares de fase dispersa, algunas con una geometría no definida (mezclas $PLA^m/PP1_B$ y $PLA^m/EP_B$).

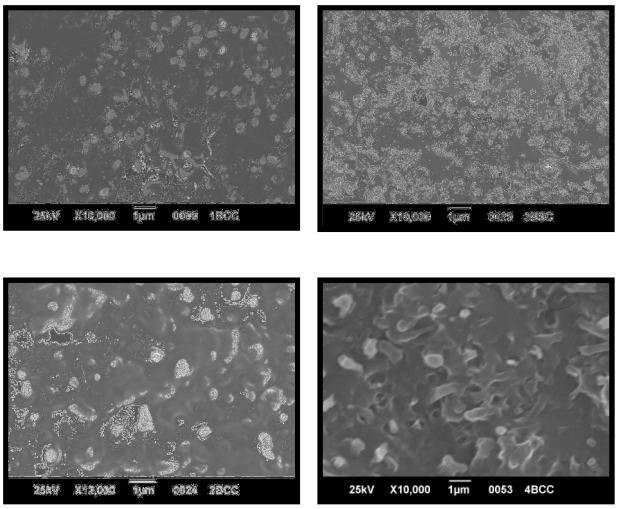



**Figura 8.** Micrografías MEB de las mezclas con OMMt.

### 3.5 Microscopía electrónica de transmisión (MET).

La existencia de interacciones entre los grupos diol presentes en el agente de modificación y el grupo éster en el PLA es lo que permite la difusión del PLA hacia los espacios o "galerías" y la posterior separación de las capas (estructuras intercaladas y/o exfoliadas) en los nanocompuestos de PLA. En la Figura 9 se muestra la localización de la arcilla montmorillonita modificada (OMMt) en las mezclas con polipropileno como fase dispersa. En estas micrografías, la parte gris claro corresponde a la matriz (PLA) mientras que las zonas grises oscuras representan la fase dispersa (PP1 ó EP). Las nanopartículas son los pequeños filamentos negros que se observan en la interfase y en la matriz. Estos no poseen una forma definida, presentando muchos de ellos curvatura.

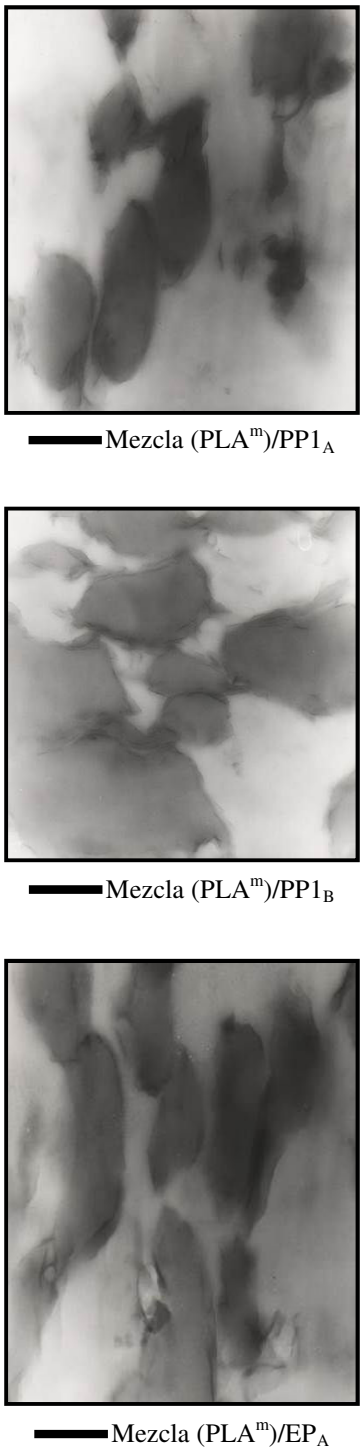



**Figura 9**. Micrografías MET de las mezclas con montmorillonita modificada (micromarca = 100 nm).

La localización definitiva o temporal de la nanocarga en la interfase matriz-fase dispersa es un mecanismo necesario para asegurar la reducción del

©2014 Universidad Simón Bolívar

tamaño de la fase minoritaria, como se observó en las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido para las mezclas con arcilla (Figura 8). Esta carga forma una especie de cáscara rígida alrededor de las gotas de la fase dispersa, modificando fuertemente su capacidad de deformación y cavitación [33-35].

### 3.6 Propiedades de tracción

El PLA utilizado es un material de naturaleza frágil (Tg = 64 ºC) y a temperatura ambiente se encuentra en estado vítreo, por lo que exhibe un alto módulo y esfuerzo a la ruptura pero baja elongación a la ruptura. Es así que las curvas obtenidas en este ensayo sólo reflejan la parte elástica del material, característica de un proceso de ruptura frágil. Las propiedades de tracción, módulo de Young's, esfuerzo ($\sigma_r$) y elongación hasta la ruptura ($\varepsilon_r$) se presentan en la Tabla 6 para los materiales estudiados.

**Tabla 6.** Módulo de Young's (E), esfuerzo y deformación a la ruptura ($\sigma_r$ y $\varepsilon_r$).

| *Material* | *E (GPa)* | $\sigma_r \pm 2$ *(MPa)* | $\varepsilon_r$ *(%)* |
|---|---|---|---|
| PLAp | 2,1 ± 0,2 | 32 | 1,4 ± 0,5 |
| ($PLA^m$) | 1,8 ± 0,1 | 36 | 1,0 ± 0,6 |
| $PLA/PP1_A$ | 1,5 ± 0,1 | 13 | 1,0 ± 0,2 |
| ($PLA^m$)/$PP1_A$ | 2,1 ± 0,2 | 21 | 1,0 ± 0,2 |
| $PLA/PP1_B$ | 1,8 ± 0,2 | 14 | 1,0 ± 0,2 |
| ($PLA^m$)/$PP1_B$ | 1,9 ± 0,2 | 21 | 1,0 ± 0,2 |
| $PLA/EP_A$ | 1,5 ± 0,2 | 20 | 1,9 ± 0,2 |
| ($PLA^m$)/$EP_A$ | 1,8 ± 0,2 | 21 | 1,4 ± 0,2 |
| $PLA/EP_B$ | 1,6 ± 0,2 | 24 | 1,7 ± 0,2 |
| ($PLA^m$)/$EP_B$ | 1,9 ± 0,2 | 22 | 1,3 ± 0,2 |

El módulo de Young's y el esfuerzo a la ruptura para todas las mezclas sin carga son menores que el obtenido para el PLA procesado (PLAp) atribuido a los menores valores de estas propiedades de las fases dispersas empleadas. El grado de funcionalización, los valores en las propiedades de tracción de los componentes de la mezcla, los tamaños de partícula de la fase dispersa y las interacciones entre matriz y fase dispersa son factores fundamentales en la ductilidad de mezclas inmiscibles [1-3]. Las mezclas sin carga con los polipropilenos como fases dispersas no mostraron un comportamiento dúctil, valores muy bajos en la elongación a la ruptura debido a los altos tamaños de partícula de la fase dispersa. Tamaños de partícula óptimos entre 0,3 a 0,7 μm y alta adhesión entre las fases deben ser obtenidos para generar ductilidad en una mezcla [1-3].

Las mezclas sin carga con la mayor degradación de la fase PLA durante el procesamiento (homopolímero de PP como fase dispersa) exhibieron los menores valores en esfuerzos a la ruptura ($PLA/PP1_A$ y $PLA/PP1_B$), independientemente del agente compatibilizante utilizado. El mayor valor en el esfuerzo a la ruptura se encontró para la mezcla sin carga con los menores tamaños de partícula de la fase dispersa ($PLA/EP_B$). Mezclas de PLA sin carga con diversas fases dispersas han sido estudiadas en otros trabajos [17-20]. Reddy et al. [19] también encontraron menores valores en módulo y tenacidad en sus mezclas de PLA con polipropileno.

Por otra parte, el aumento en el módulo de nanocompuestos de polímeros se atribuye a la buena dispersión de la arcilla con la presencia de estructuras exfoliadas e intercaladas [4-8]. Todas las mezclas con carga exhibieron un leve aumento en el módulo elástico. Resultados similares han sido obtenidos por Jollands y colaboradores [36] en sus nanocompuestos de PLA con montmorillonita. El aumento en el módulo obtenido por Fukushima et al. [6] en un nanocompuesto de PLA con la arcilla Cloisite 30B fue de 17 %.

En este trabajo, la presencia de la carga en la interfase matriz- fase dispersa (localización de la carga en el componente con mayor polaridad) esto es en el agente compatibilizante, reduce la eficiencia de éste y por ende una menor elongación a la ruptura en las mezclas con montmorillonita en comparación a las mezclas sin carga. Similares valores en módulos y esfuerzo a la ruptura se encontraron para la mezclas con montmorillonita, independientemente del tipo de fase dispersa y/o compatibilizante usado; sin embargo, no se encontraron óptimas propiedades de tracción. Este resultado se atribuye a la morfología obtenida en

©2014 Universidad Simón Bolívar

este tipo de mezclas y a la degradación de la fase PLA durante el procesamiento.

## 4. CONCLUSIONES

El procesamiento del PLA y de sus mezclas en un mezclador interno a 200°C produjo la degradación termo-mecánica y oxidativa de estos materiales y una abrupta disminución de sus pesos moleculares viscosimétricos. Los altos valores en los tamaños de la fase dispersa y los bajos valores en las propiedades de tracción de las mezclas sin montmorillonita fueron atribuidos a esta degradación durante el procesamiento. La variación del peso molecular viscosimétrico de las mezclas preparadas sin carga es función del tipo de PP utilizado como fase dispersa y de la eficiencia del agente compatibilizante empleado. Los pesos moleculares del PLA procesado y del PLA con la nanocarga (montmorillonita), aún cuando ambos fueron procesados bajo las mismas condiciones, muestran valores diferentes; la mayor disminución de la viscosidad intrínseca de la fase PLA del nanocompuesto se encuentra atribuida a la presencia de la nanocarga en el sistema.

Las mezclas mostraron valores menores del módulo de Young's y esfuerzo a la ruptura que los del PLA sin procesar, debido al carácter más flexible y menor resistencia mecánica de las fases dispersas empleadas. Sin embargo, el esfuerzo y la elongación a la ruptura dependen del tamaño de partícula de la fase dispersa y del tipo de agente compatibilizante utilizado. Menores tamaños de partícula de la fase dispersa fueron encontrados en las mezclas con montmorillonita debido probablemente a la migración de ésta hacia la interfase PLA-PP y/o la posible mayor viscosidad de la mezcla. La presencia de la montmorillonita Cloisite 30B aumentó ligeramente el valor del módulo de Young's de las mezclas, a diferencia de las demás propiedades de tracción. Las mezclas sin montmorillonita preparadas con el copolímero de etileno-propileno presentaron las mejores propiedades mecánicas independientemente del tipo de agente compatibilizante utilizado. En el presente trabajo quedo en evidencia la importancia de considerar la degradación durante el procesado y su influencia en la morfología y en las propiedades de tracción de mezclas de PLA con poliolefinas y nanocompuestos de PLA con montmorillonita modificada.

## 5. AGRADECIMIENTOS

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

## 6. REFERENCIAS

[1]. Robeson LM. "Polymer Blends: A Comprehensive Review". Munchen (Germany): Hanser Gadner Publications, INC, 2007, p. 11-210.

[2]. Han DC. "Rheology and Processing of Polymeric Materials". Volume 1 y 2. Polymer Rheology. Oxford (United Kingdom): Oxford University Press, 2007, p. 203-246 y 547-622.

[3]. Hu GH. "Reactive Blending in Screw Extruders". In: Baker W, Scott C, Hu GH, Reactive Polymer Blending. Cincinnati (EE.UU.) Hanser. Publisher, 2003, p. 143-205.

[4]. Koo JH. "Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications". Manasreh O. (Eds), New York (EE.UU.): McGraw-Hill Nanoscience and Technology Series, 2011, p. 51-95.

[5]. Ray SS, Okamoto M. Prog. Polym. Sci. 2003; 28:1539-1641.

[6]. Fukushima K, Tabuani D, Camino G. Mat. Sci. Eng. 2009, 29:1433-1442.

[7]. Singh S, Ghosh AK, Maiti SN, Raha S, Gupta RK, Bhattacharya S. Polym. Eng. Sci. 2012; 52: 225-252.

[8]. Kumar P, Sandeep KP, Alavi S, Truong VD. J. Food Sci. 2011; 76 (1): E2-E14.

[9]. Garlotta DJ. Polym. Environmental. 2001; 9 (2): 63-84.

[10]. Lim LT, Auras R, Rubino M. Prog. Polym. Sci. 2008; 833: 820–852.

[11]. Taubner V, Shishoo RJ. J. Appl. Polym. Sci. 2001; 79: 2128-2135.

[12]. Liu X, Zou Y, Li W, Cao G, Chen W. Polym. Degrad. Stab. 2005; 91: 3259-3265.

[13]. Signori F, Coltelli MB, Bronco S. Polym. Degrad. Stab. 2009; 94: 74-82.

[14]. Zhou G. Degradation of Polylactic Acid in the Presence of Microsize and Nanosize Fillers, Ph.D Thesis. New Jersey (EE.UU.): New Jersey's Science & Technology University, 2008.

[15]. Pillin I, Montrelay N, Bourmaud A, Grohens Y.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Polym. Degrad. Stab. 2008; 93: 321-328.

[16]. Liu H, Zhang J. Journal of Polymer Science Part B: Polym. Phys. 2011; 49 (No. 15): 1051-1083.

[17]. Anderson K, Lim S, and Hillmyer M. J. Appl. Polym. Sci, 2003; 89: 3757-3768.

[18]. Ho CH, Wang C, Lin C, Lee Y. Polymer. 2008; 49: 3902-3910.

[19]. Reddy N, Nama D, Yang Y. Polym Degrad Stab.. 2008; 93: 233-241.

[20]. Balakrishnan H, Hassan A, Wahit MU, Yussuf AA, Bahri S, Razak A. Materials and Design. 2010; 31 (7): 3289 3299.

[21]. Henton DE, Gruber P, Lunt J, Randall J. "Polylactic Acid Technology". In: Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. (eds.), Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. Boca Raton (EE.UU.) CRC Press Inc., 2005, p. 527-578.

[22]. Nachtigall S, Baumhardt N, Mauler RS. Polym. Eng. Sci. 1999; 39: 630-637.

[23]. Dorgan JR, Janzen J, Knauss D, Hait SB, Limoges BR, Hutchinson MH. J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. 2005; 43: 3100-3111.

[24]. González N, Rojas de Gáscue B, Figuera W, Lorenzo R, Bracho N. Revista Iberoamericana de Polímeros. 2008; 9 (3): 331-335.

[25]. Varela C, Rosales C, Perera R, Matos M, Poirier T, Blunda J, Rojas H. Polymer Composites. 2006; 27: 451-460.

[26]. Perera R, Rosales C, Albano C, Silva P. "Main-Chain Modification as a Result of Polyolefin Functionalization by Different Techniques", New York (EE.UU.): Research Trends, Nova Science Publishers, Inc., 2010, p. 1-65.

[27]. Nuñez K, Rosales C, Perera R, Villarreal N, Pastor JM. Polym. Bulletin. 2011; 67: 1991-2016.

[28]. Pluta M, Jeszka JK, Boiteux G. European Polym. J. 2007; 43: 2819-2835

[29]. Zaidi L, Bruzaud S, Bourmaud A, Médéric P, Kaci M, Grohens YJ. Appl. Polym. Sci. 2010; 116: 1357-1365 .

[30]. Ko S. W, Gupta RK, Bhattacharya SN, Choi H. Macromol. Mater. Eng. 2010; 295: 320-328.

[31]. Rosales C, Perera R, Matos M, Poirier T, Rojas H, Palacios J, Quintana S. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2006; 26 (1): 3-19.

[32]. Schramn G. "A Practical Approach to Rheology and Rheometry". Karlsruhe (Germany): Gebrueder Haake GmbH, 1994, p. 235-238.

[33]. Fenouillot F, Cassagnau P, Majesté JC. Polymer. 2009; 50: 1333-1350.

[34]. Leu YY, Mohd Ishak ZA, Chow WS. J. Appl. Polym. Sci. 2012; 124 (No. 2) 1200-1207.

[35]. Martins CG, Larocca NM, Paul DR, Pessan LA. Polymer. 2009; 50: 1743-1754.

[36]. Jollands M, Gupta RK. J. Appl. Polym. Sci. 2010; 118: 1489-1493.

©2014 Universidad Simón Bolívar