

RESUMEN

El objetivo de este proyecto era la preparación y la caracterización de diferentes tipos de mezclas de PLA 2002-D con un CE y nanopartículas, con el fin de mejorar las propiedades del PLA. Los tipos de mezclas estudiadas fueron del PLA secado, PLA blanco, PLA + el 1 % CE, y PLA 0,5 % nano. Las mezclas fueron realizadas en un mezclador de escala laboratorio (brabender) y las placas fabricadas con una prensa.

Primero los ensayos de infrarrojos, nos permitieron verificar la presencia de todas las funciones químicas en los componentes que íbamos a utilizar.

Luego hicimos ensayos de reología con el fin de caracterizar el comportamiento de nuestras mezclas en estado fundido. Estos ensayos permitimos de conocer la viscosidad de nuestros materiales, que será útil en el momento de la extrusión reactiva, así como nos dado una idea de la tasa de ramificación.

Efectuamos ensayos de DSC que nos permitió de ver cómo evolucionaba la estabilidad térmica de nuestras mezclas en función de los aditivos del PLA. Esta estabilidad térmica fue caracterizada por la temperatura de transición vítrea, la temperatura de cristalización y la temperatura de fusión. Gracias a estos ensayos pudimos tener también una idea de la tasa de cristalinidad de diferentes mezclas.

Los últimos tipos de ensayos fueron los de DMTA que gracias a las curvas de modulo de almacenamiento y de Tan (δ) vinieron para confirmar lo que habíamos deducido anteriormente gracias a las curvas de DSC y de reología sobre la cristalinidad de nuestras mezclas.

Después de estos ensayos pudimos poner en contacto la tasa de ramificación con la tasa de cristalinidad en nuestras mezclas.

Con el fin de estudiar la competencia o la complementariedad de los efectos de los componentes que habíamos añadido al PLA 2002-D efectuamos los mismos ensayos sobre el PLA +1 %CE +0,5 %nano. En este caso, notamos que el masterbach compensa la degradación inducida por las nanopartículas.





SUMARI

RESUMEN	1
SUMARI	3
1. NOMENCLATURA	5
2. PREFACIO	7
2.1 Motivación.....	7
3. INTRODUCCION	8
3.1 Objetivó.....	8
3.2 Antecedentes.....	9
4. ASPECTO TEORICO	10
4.1 Los polímeros.....	10
4.1.1 El Acido poliláctico (PLA)	10
4.1.2 El extensor de Cadena (CE).....	13
4.2 Los nanopartículas.....	13
4.3 Mezcladora escala laboratorio (Brabender).....	15
4.4 Reología.....	16
4.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	17
4.6 Análisis Térmico Dinamomecánico (DMTA).....	18
5. METODOS EXPERIMENTALES	19
5.1 El acido poliláctico.....	19
5.2 El extensor de Cadena.....	19
5.3 Los nanopartículas.....	20
5.4 Infrarrojos.....	20
5.5 Secado.....	22
5.6 Mezcladora escala laboratorio (Brabender).....	22
5.7 Fabricación de las placas.....	26
5.8 Reología.....	27
5.9 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	30
5.10 Análisis Térmico Dinamomecánico DMTA.....	31



6. RESULTADOS Y DISCUSIONES	33
6.1 Comparación curvas PLA 2002-D secado y PLA 2002-D blanco.....	33
6.2 Comparación curvas PLA Blanco, PLA con extensor de cadena o nanopartículas....	38
6.3 Comparación curvas PLA Blanco, PLA con extensor de cadena y nanopartículas.....	45
7. PRESUPUESTO	50
8. IMPACTO MEDIOAMBIENTAL	52
8.1 Impacto de la realización del proyecto	52
8.2 Impacto medioambiental de los plásticos.....	52
CONCLUSION	53
AGRAIMENTS	55
BIBLIOGRAFIA	56
Referencias bibliográficas.....	56



1. NOMENCLATURA

ΔH_c (W/g): Entalpia o calor latente de cristalización desde el fundido por DSC.

ΔH_m (W/g): Entalpia o calor latente de fusión medida por DSC.

ε (%): deformación

E' (Pa): Modulo de almacenamiento

E'' (Pa): Modulo de perdida

Tan (δ): factor de pérdida

T_g (°C): Temperatura transición vítrea

T_c (°C): Temperatura de cristalización desde el fundido y temperatura de cristalización en frio.

T_m (°C): Temperatura de fusión del polímero.

$X_{c,c}$ (%): Cristinlidad másica asociada a la cristalización desde el fundido y en frio medida por DSC, respectivamente.

$X_{c,m}$ (%): Cristinlidad másica asociada a la fusión medida por DSC.

X_c (%): Cristinlidad másica

Caída (%): Porcentaje de caída de las curvas sobre el gráfico de los módulos de almacenamiento entre 30°C y 60°C

σ (Pa) : estrés a un tiempo t

σ_0 (Pa): estrés máximo

ω (rad/s) : frecuencia de oscilación.

η (Pa.s):es la variación de viscosidad

η_0 (Pa.s). es la viscosidad sin cizalla

t_r (s): Tiempo característico, punto característico del paso del descansillo newtoniano a la parte pseudoplástica.



$\dot{\gamma}$ (s^{-1}): es la velocidad de deformación

P Pendiente de la curva pseudoplástica

C_4 : Parámetro de ajuste del modelo matemático a la curva.

CE: Extensor de Cadena CESA®-extend NCA0025531 Masterbatch de la empresa Clariant.

PLA: Acido poliláctico PLA 2002-D NatureWorks® Biopolymer con 94,5% isómero L-láctico.

Nano: Las nanoparticulas Cloisite® 30B de la empresa Rockwood.

PLA 2002-D con 1% CE y 0,5% nano: PLA total



2. PREFACIO

2.1 Motivación

Pude efectuar mi proyecto de fin de carrera en el centro catalán del plástico (CCP) gracias a una colaboración con una empresa que tiene como objetivo la preparación y la caracterización (mecánica y térmica) de una mezcla de PLA 2002-D (Ácido polylactico), nanoparticulas Cloisite® 30B y extensor de cadena CESA®-extend NCA0025531 que tienen por objeto ser utilizado en extrusión reactiva en la fabricación embalaje.

Actualmente la mayor parte de los embalajes son fabricados a base de PET y PS, sin embargo son producidos a partir de petróleo. Ahora bien como lo sabemos el petróleo, además de ser un producto contaminante (bajo todas sus formas), será cada vez más raro, es por eso que un cierto número de empresas comenzaron a efectuar búsquedas para reemplazar estos polímeros por bio-polímeros

Como el PLA es Bio-polímero, de ahora en adelante los reemplazará en los campos de los embalajes. El PLA sufre de un termodegradación debido a la rotura hidráulica de los enlaces éster, que degrada sus propiedades finales. Sabemos que esta degradación depende de varios factores como la presencia de moleculares de H₂O (degradación hidrológica), el tiempo de procesado, etc.... Pues es necesario de saber cómo conservar la estabilidad térmica con el fin de evitar una degradación sobre las líneas de producción tal como la extrusión o la inyección.

Entonces mi proyecto se orienta en esta dirección, conocer los añadidos que permitirían conservar buenas propiedades termo mecánicas con el fin de permitir al PLA de ser utilizado en los embalajes. Los añadidos que tenemos para hacer los ensayos son las nanoparticulas de Cloisite 30B® y un extensor de cadena de la impresora Clariant.



3. INTRODUCCION

3.1 *Objetivo*

El presente proyecto tiene como objetivo principal de estudiar las propiedades térmicas y mecánicas de una mezcla de Poliláctico (PLA) con nanopartículas y/o extensor de cadena.

Durante 6 meses que duró el proyecto, dividimos el trabajo en diferentes etapas:

- **Búsqueda bibliográfica:**

Estas búsquedas nos permitieron de familiarizarnos con el sujeto, buscar datos sobre las técnicas ya utilizadas para resolver este problema.

- **Preparación de las placas de PLA:**

Utilizamos para esto un mezclador a escala del laboratorio (Brabender) que nos permite de simular una extrusión y mezclar los diferentes aditivos en el PLA. Luego una prensa con el fin de moldear las placas a partir de la mezcla recuperada en el brabender.

- **Infrarrojos:**

Ensayos de infrarrojos para caracterizar la estructura química de los extensores de cadenas.

- **Caracterización reologica :**

Evaluar los cambios morfológicos de las mezclas y la estabilidad térmica

- **Caracterización térmica :**

Analizar los posibles cambios de las transiciones térmicas, debido a la adición de nanopartículas y/o un extensor de cadena, de nuestros PLA y porcentajes de cristalinidad gracias a la DSC. Y mediante la DMTA, estudiar el comportamiento de nuestras mezclas cuando aplicamos una rampa de temperatura. Así podremos definir las transiciones de estas.

- ***Estudio de los resultados y conclusión***



Análisis conjunto de los resultados de cada tipo de máquina con el fin de determinar cuál es la mezcla que puede responder mejor a las exigencias debido a la producción así como el querido por las empresas.

3.2 Antecedentes

Existe un gran número de artículos científicos publicados en revistas científicas que describen técnicas ya utilizado y los resultados que sacado.

En 2009, Srikanth Pilla ha procesado el PLA 3001-D de la sociedad NatureWorks® (el 92 % L-lactide allí el 8 % meso-lactide) con un extensor de cadena CESA-Extend OMAN698493 de Clariant secado, en Brabender con inyección de CO₂. Después de sus ensayos, pudo sacar las conclusiones siguientes, el M_n del PLA puro procesado disminuye de manera significativa (6 %), sin embargo la polidispersidad, y aumenta de 100% o más al aumentar el contenido en CE hasta un 1,3%. Por lo tanto con un porcentaje variable de CE, se puede obtener un peso molecular deseado con condiciones de transformación adecuadas. Entonces el CE aumenta la polidispersidad en el polímero, y la viscosidad. Además la adición del CE hace disminuir la cristalinidad del PLA. [1]

En 2009, Adam Kramschuster procesado el PLA 3001-D de la sociedad NatureWorks® (el 92 % L-lactide allí el 8 % meso-lactide) con extensor de cadena CESA-Extend OMAN698502 maserbatch constituido por el 30 % de resina de PLA procedente de Clariant secado, en inyección. Después sus ensayos pudo sacar las conclusiones siguiente, el aumento del contenido en CE hace aumentar el peso molecular, la estabilidad térmica, aumenta las propiedades de amortiguación del PLA, disminuye el grado de cristalinidad del PLA. Sin embargo esta adición no tiene ningún efecto sobre el E' y la temperatura de transición vítrea. [2]

En 2007, M. Villalobos ha procesado termoplásticos PET (Polyethylene Terephthalate) de diversos grados, PBT (Polybutylene tereohthalate), y otros algunos PC post-consumo (Polycarbonate) secados con un extensor de cadena Joncryl-ADR-4368, en extrusión co-rotative. Después de sus ensayos pudo sacar las conclusiones siguiente, el uso de Joncryl-ADR-4368 en concentraciones muy bajas (<1.5%) en extrusoras simples, sin la necesidad de vacío o catalizadores permite un proceso económico, reprocesado y reciclable para termoplásticos de bajo peso molecular degradados, el uso de aditivos químicos tal como CE permite ahorrar nitrógeno en comparación a las polimerizaciones convencionales en estado sólido. [3]



En 2003, Suprakas Sinha Ray efectuó un estudio empujado por el PLS, que es las matrices polímeros que contienen hojas de silicato, los resultados que lo sacó son que hay mejoras propiedades mecánicas, porque los refuerzos de los nanoparticulas la estabilidad térmica y de la tasa de degradación biodegradable de los polímeros. [4]

En 2010, Aiping Zhu ha procesado el PLA Biomer L9000 con nanoparticulas silicato ahumado dado para Nanjing University of technology secados, mezclados. Después su ensayo pudo sacar las conclusiones siguientes, una concentración baja de nanopartículas mostró un aumento de la plasticidad. Las propiedades reológicas de PLA nanocompuesto dependen de la proporción en nanopartículas, la flexibilidad del PLA aumenta con la proporción de nanopartículas. [5]

En 2010, Medhi Jonnobi procesado el PLA de la sociedad ESUNTM con nanofibras de celulosa, en extrusión. Después su ensayos pudo sacar las conclusiones siguientes, la colocación de nanofibras disminuye la movilidad de las cadenas, mejora las propiedades mecánicas y térmicas. [6]

Podemos tomar en consideración los resultados del PET porque, como el PLA, es un termoplástico y entonces tiene casi los mismos comportamientos con respecto a los diferentes aditivos.

4. ASPECTO TEORICO

4.1 Los polímeros

4.1.1 EL acido polilactico (PLA)

El ácido poliláctico más conocido bajo la denominación de PLA, es un polímero alifático formado a partir de ácidos lácticos que contienen un grupo funcional carboxilo (-COOH).

Su procedimiento de fabricación que se basa en la fermentación, la destilación y la polimerización de la dextrosa, el azúcar vegetal elemental. Obtenemos así los monómeros de ácidos lácticos que permitirán obtener el PLA como podemos verlo en la figura 4.1.1.1.

La presencia de un átomo de carbono quiral en la molécula de ácido láctico permite la existencia de 2 isómeros L y D (figura 4.1.1.1). El isómero L constituye la parte más grande del PLA porque constituye el isómero que tiene el interés más grande e industrial. Un PLA que contiene un porcentaje superior o igual a 93 % de isómero L está considerado como semi-cristalino, mientras que con un porcentaje inferior su estructura es amorfa [7].



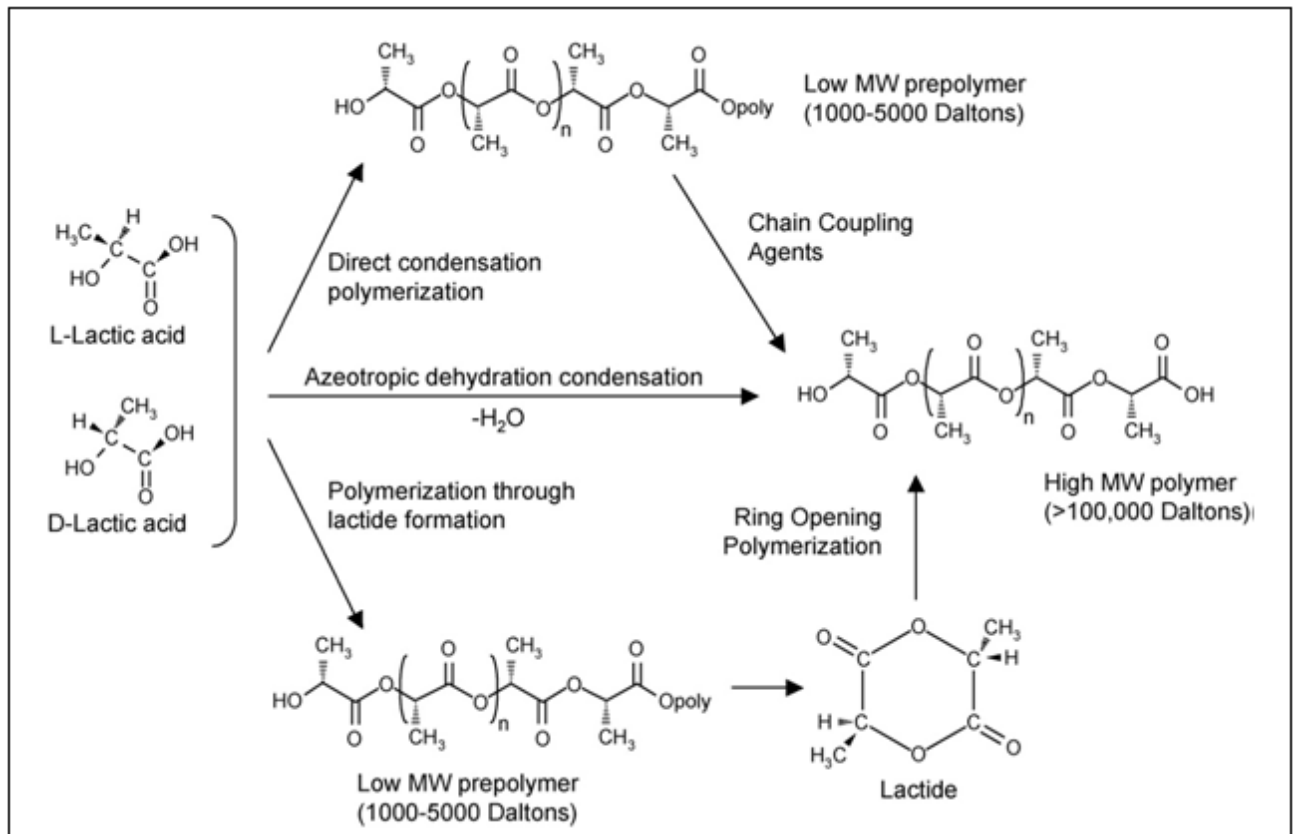


Figura 4.1.1.1: Polimerización ácido láctico [8]

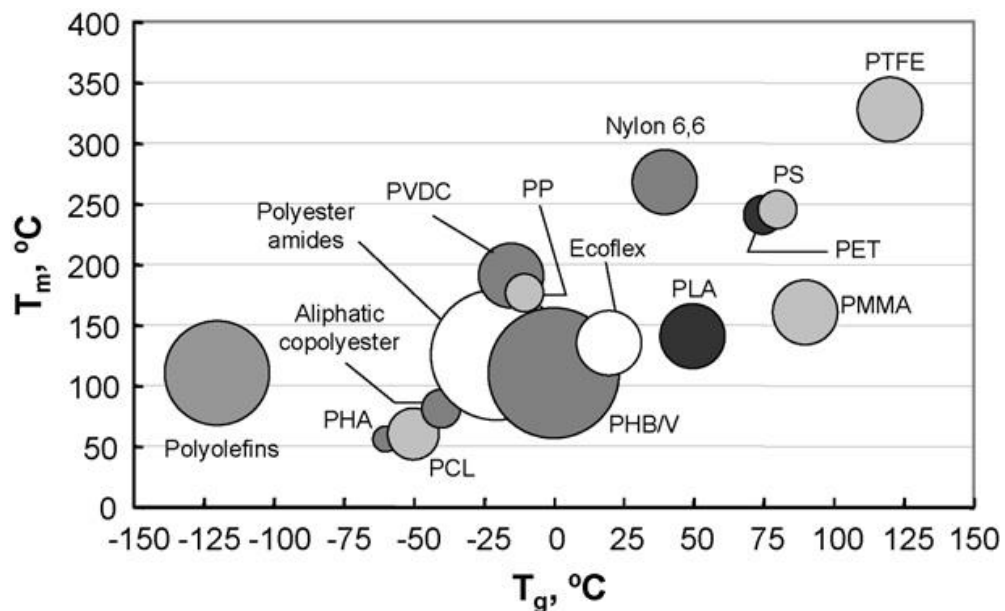


Figura 4.1.1.2: clasificación de los plásticos con arreglo a la temperatura de transición vítrea (T_g)



Comprobamos sobre esta tabla que la temperatura de transición vítrea del PLA es próxima de 60°C, sin embargo puede depender de ciertos parámetros como proporción de isómero L, la pureza y la historia térmica. Después de la etapa de producción el PLA generalmente se encuentra en el estado amorfo [8]

Así como las propiedades pueden cambiar con arreglo al porcentaje de los isómeros, reunimos en la Tabla 4.1.1.1 las propiedades de 2 tipos de PLA.

Tabla 4.1.1.1: Propiedades térmicas y mecánicas de 2 tipos de PLA.

	L-PLA	DL-PLA
T_g (°C)	60-65	57-60
T_c (°C)	100.5	-
T_m (°C)	174-179	Amorfa
E (GPa)	2,68	1,94
ΔH_m° (J/g)	93,7	

El PLA cuando está procesado, sufrido una degradación hidrolítica compromete una reacción simple de corte hétérolítica por hidrólisis, que generalmente son autocatálisadas (Figura 4.1.1.3). Estos cortes son más frecuentemente unos cortes de cadena, además impide el proceso de polimerizaciones [9].

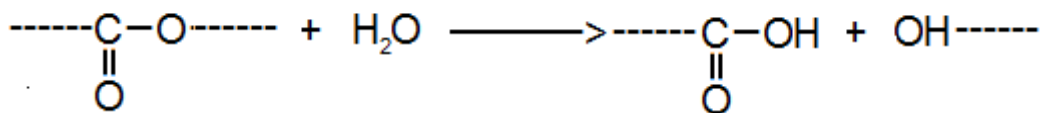


Figura 4.1.1.3: Ejemplo de la degradación hidrolítica [9].

En la práctica los componentes sensibles a la hidrólisis deben ser muy bien secados en una estufa antes de utilizarlos a temperatura elevada para evitar esta degradación hidrolítica [9].



4.1.2 Los extensores de Cadena (CE)

La extensión de cadena es una reacción de obtención de polímeros de masa molar en peso elevado durante una moldura de inyección, o una extrusión. Un extensor de cadena puede tener dos o más funciones (f_n), son grupos funcionales como grupos hidróxido, amine, el anhídrido, el epóxido y carboxílico se agarrarán a dos fin de cadenas polímeros. Podemos observar la reacción de extensión de cadena sobre la figura 4.2.1.1 [10].

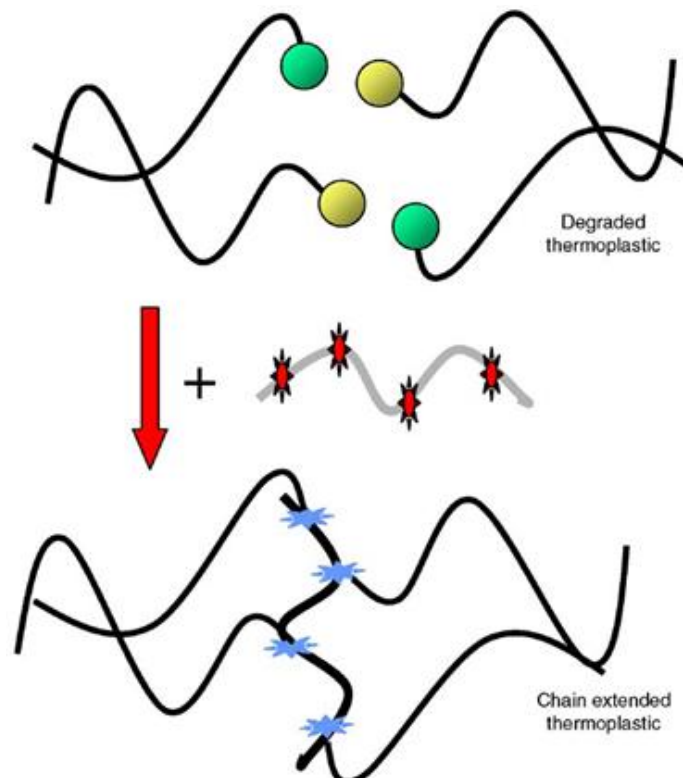


Figura 4.1.2.1 : Esquema del mecanismo de extensión de cadena con extensores multifuncionales [10].

4.2. Las nanopartículas

Así como existe un gran número de nanopartículas, hablaremos más especialmente de nanopartículas de phyllosilicates que nos interesan en este proyecto.

Hojas de silicatos vírgenes contienen habitualmente iones hidratados Na^+ o K^+ . Estos silicatos son solamente miscibles con polímeros hidrófilos, como el óxido de polietileno (PEO).



Para hacer estos silicatos hojeados miscibles con otras matrices poliméricas, hay que convertir la superficie de las hojas de hidrófilo en organofilo intercalando polímeros. Generalmente, hacemos esto por reacciones de cambio de ión con agentes tensioactivos catiónico primario, secundario, terciario y cuaternario alquilo-amonio o alquilo-fosfio cationes. Los cationes alquilo-amonio o el alquilo-fosfio en los organosilicatos bajan la energía superficial del huésped inorgánico y mejora las características de remojo de la matriz polimérica y acaba en un espaciado más grande entre las capas. Además los cationes alquilo-amonio o alquilo-fosfio pueden proporcionar grupos funcionales que reaccionarán con la matriz polimérica, o como por ejemplo iniciar la polimerización de monómeros, para mejorar la fuerza entre la interfaz inorgánica y la matriz polimérica [4].

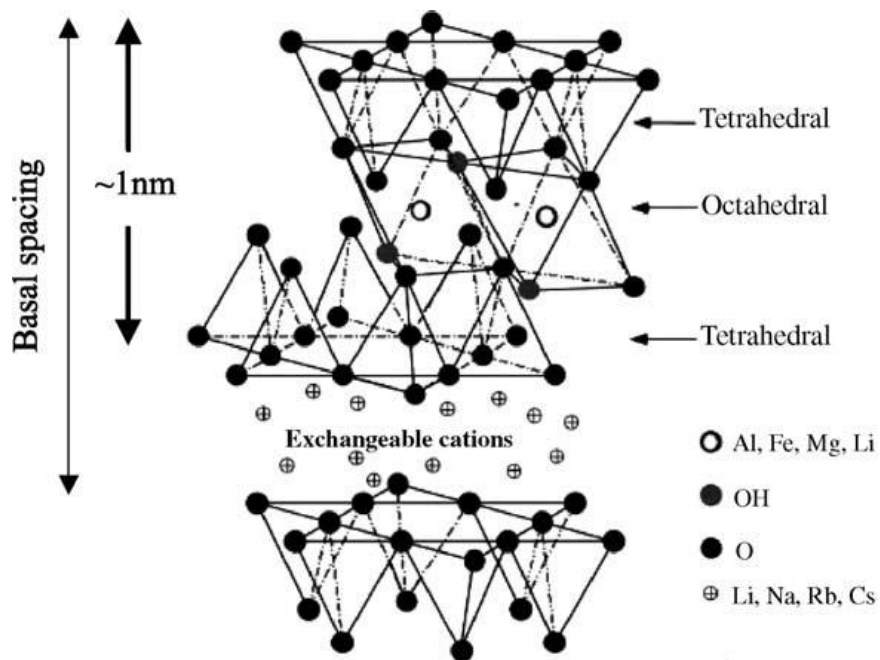


Figura 4.2.1: estructura de un phyllosilicates. [4]

Son los grupos funcionales proporcionados por los cationes que van a permitir a las nanopartículas de reaccionar con nuestro PLA. A partir de estas nanopartículas, vamos a formar un nanocompuesto PLS (matriz polímero / hojas de silicato) [4], existen 3 tipos de nanocompuestos producidos a partir de las hojas de silicatos:

a. Nanocompuestos intercalados: inserción de una matriz polimérica en la estructura en hoja del silicato, formada por intercapas moleculares de polímero. Las propiedades de este compuesto se parecen típicamente a las cerámicas



b. Nanocompuestos floculados: los mismos nanocompuestos que los intercalados. Sin embargo las capas de silicato floculan alguno tiempo debido a la de borde de las capas de silicato.

c. Nanocompuestos exfoliados: las capas de silicatos son separadas por una matriz polimérica continua por una distancia media que depende de la carga de la arcilla. El contenido de nanocompuestos exfoliado es muy inferior que el de nanocompuestos intercalado.

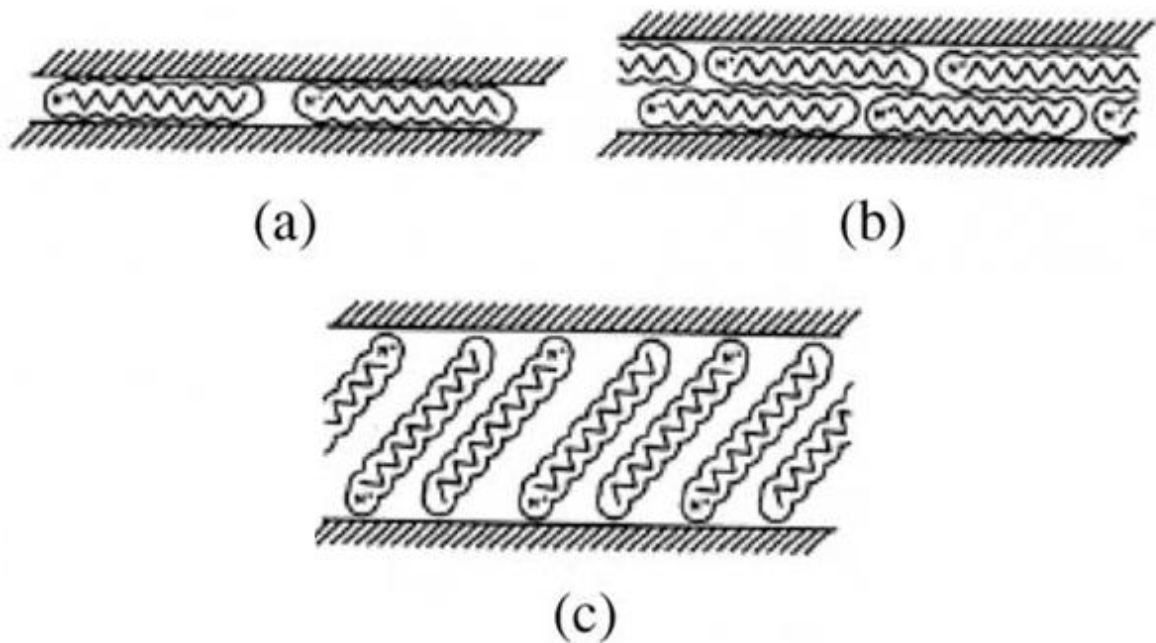


Figura 4.2.2: Diferentes estructuras de nanocompuestos PLS [4].

4.3 Mezcladora escala laboratorio (Brabender)

En este mezclado mecánico en estado fundido consiste en usar un mezclador interno a escala laboratorio brabender (que sirve para simular el futuro comportamiento de nuestras mezclas en el momento de la extrusión), el cual calienta el polímero hasta el punto de fusión, además el mezclador posee unas muelas que aplican un "Torque".

4.4 Reología

La reología es una ciencia que tacha del derrame, las deformaciones (o velocidad de deformación) y más generalmente de la viscosidad de los materiales bajo el efecto de tensiones. El fenómeno es complejo porque, a temperatura y presión constantes, la



viscosidad del material no puede, por regla general, ser cuantificada por un valor único. Esta viscosidad tiende a variar con arreglo a la tensión aplicada y cada comportamiento puede ser modelizado por una ecuación matemática que depende de otros parámetros que la sola viscosidad.

La viscosidad de un material caracteriza las interacciones fisicoquímicas que existen en su seno dependerá de la presión y de la temperatura. Pero todo análisis reológico de materiales exige hipótesis previas necesarias para la elaboración de los modelos matemáticos de derrame. Además, el material es asimilable a una superposición de capas adyacentes de espesor minúsculo que resbala, sin transferencia de material de una capa al otro.

En la práctica, la reología concierne la relación entre la elasticidad y la mecánica de los fluidos para materiales cuyo comportamiento mecánico no puede ser descrito con las teorías clásicas.

Para los estudios, los materiales están sometidos a un estrés (cizalladora, torsión), que está una fuerza por unidad de superficie, y pueden responder diferentes maneras. Para cada fluido es posible trazar curvas realizadas a temperatura y presión constantes, caracterizan el comportamiento reológico de un material.

4.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Un estudio de DSC permite medir los intercambios de flujo de calor (diferencia de capacidad calorífica) entre una referencia y una cápsula que contiene una muestra de material. El principio básico, la muestra sufre una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que hubiera más (o menos) transferencia de calor en la muestra que en la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. Los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones (si la reacción es exotérmica o endotérmica con respecto a la referencia).



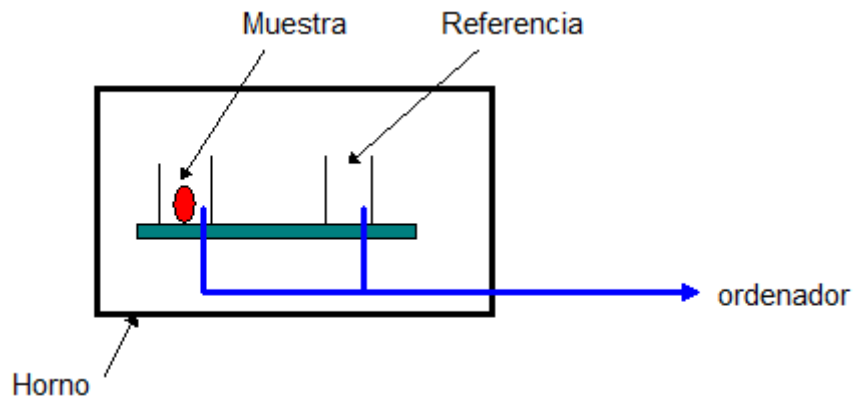


Figura 4.5.1: Esquema de la máquina de Calorimetría diferencial de barrido

Gracias a esta manipulación obtenemos una curva, después calcularemos y determinaremos diferentes parámetros como:

- La temperatura de transición vítrea, T_g
- La temperatura de cristalización T_c y la entalpia de cristalización ΔH_c (La cristalización de polímero corresponde a una temperatura especial para lograr en arreglos muy ordenados que llamamos unos cristales)
- La temperatura de fusión T_m y la entalpia de fusión ΔH_m (La fusión corresponde al derrumbamiento de los arreglos ordenados (cristales))
- Las entalpias (ΔH):

Corresponden a las áreas bajo los picos de cristalización y de fusión. Además podemos afirmar que cuando tenemos una entalpia de cristalización igual a la entalpia de fusión, estamos en presencia de un plástico amorfo, sino semicristalino.

- La cristalinidad másica (X_c):

Cuando tenemos todas las entalpias, podemos determinar el cristalinidad másica de nuestro material, gracias a la expresión siguiente:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^o} * \frac{100}{w} \quad \text{Ecuación 4.5.1}$$

ΔH_m^o : Entalpia de fusión del polímero 100% cristalino, en el caso del PLA se ha usado un valor de 93,7 J/g. [1]



4.6 Análisis Térmico Dinamomecánico (DMTA)

El Principio de este tipo de ensayo consiste en aplicar una carga oscilante sobre una muestra, ésta se deforma siguiendo una función sinusoidal.

El desplazamiento resultante es medido, la rigidez de la muestra puede ser determinada y también calculado el módulo de la muestra. Por medio de la medición del lapso entre el desplazamiento y la fuerza aplicada es posible determinar las propiedades de deformación del material. Para cualquier punto de la curva obtenida, el estrés aplicado es descrito como la ecuación

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t)$$

Caracterizamos 4 parámetros visco-elásticos gracias a este proceso:

1. El Modulo de Young E: resistencia de un material a una deformación.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

2. El modulo de almacenamiento E' representa la rigidez y el componente elástico del material. Expresa la capacidad de la muestra que almacena la energía mecánica de la sollicitación y a restituirla íntegramente en forma de deformación elástica (noción de reversibilidad).

$$E' = \frac{\sigma}{\varepsilon} \cos(\delta)$$

3. El modulo de perdida E'' representa el componente viscoso del material y traducir su capacidad de disipar la energía mecánica en el absorbente sin restituirla para eliminar la carga.

$$E'' = \frac{\sigma}{\varepsilon} \sin(\delta)$$

4. Y finalmente gracias a los módulos de almacenamiento y de perdida calculamos el factor de perdida:

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'}$$



Parámetro muy sensible a los cambios viscoelásticos que se presentan en el momento de una transición térmica del polímero

5. METODOS EXPERIMENTALES

5.1 El ácido poliláctico

El ácido poliláctico utilizado durante el proyecto es el PLA 2002-D NatureWorks® Biopolymer con 94,5% isómero L-láctico. En la tabla tenemos los datos de este PLA. [11]

Tabla 5.1.1: Propiedades mecánicas y térmicas del PLA 2002-D. [11]

Typical Material and application Properties	
Physical Properties	
Specific Gravity	1.24
Melt Index, g/10 min	5-7
Clarity	Transparent
Mechanical Properties	
Tensile Strength at Break (MPa)	53
Tensile Modulus (GPa)	3.5
Tensile Elongation (%)	6.0

5.2 El extensor de Cadena

El Extensor de cadena utilizado durante el proyecto es el CESA®-extend NCA0025531 (estireno-acrilato-glicid metacrilato) Masterbatch de la empresa Clariant.

El CE puede ser procesado a la misma temperatura que el PLA y debe ser también secado durante un período de 4 a 6 horas a 80°C (aplicaremos la misma regla de secado que para el PLA con el fin de poder secar los materiales en la misma estufa).



Para que su efecto pueda ser visible, es necesario tener una proporción superior o igual al 1 % de peso de la mezcla [12].

Su objetivo es aumentar la viscosidad intrínseca del material degradado al mismo nivel que el de antes [12].

Un masterbatch contiene el componente que se desea añadir diluido en la resina del polímero al cual va a añadirlo, para permitir una mezcla más fácil.

5.3 Las nanopartículas

Las nanopartículas utilizadas durante el proyecto son las Cloisite® 30B de la empresa Rockwood.

Es un aditivo para plásticos, que sirve para mejorar las propiedades físicas como el fortalecimiento, etc.

Esta formado a partir de montmorillonite (MMT) modificado con una sal de amonio cuaternario, la función que se puede ver (figura 5.3.1) es la función que va a reaccionar con PLA [13].

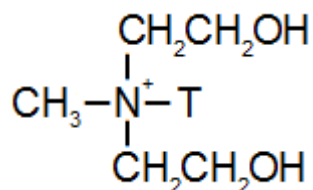


Figura 5.3.1: función que reacciona con el PLA

Nuestras nanopartículas son formadas por 30 % de material orgánica y el 70 % mineral, como queremos 0,5 % de parte orgánica en la mezcla total, calculamos por una regla de tres que debíamos poner 3,8g de nanopartículas.

5.4 Infrarrojo

Antes de empezar el estudio de las mezclas estudiaremos los espectros infrarrojos, podemos ver en caso de la comparación entre el PLA 2002-D y el masterbatch que tenemos casi el mismo espectro (Figura 5.4.1).



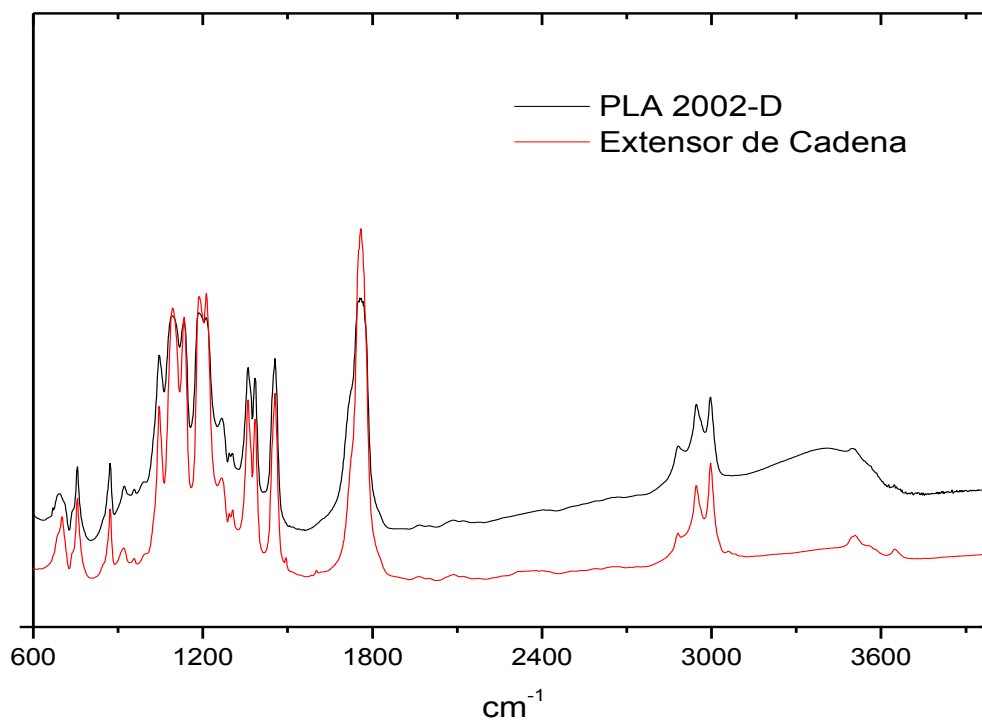


Figura 5.4.1: Espectro Infrarrojos PLA 2002-D y Extensor de Cadena

No hay diferencia significativa. Sabemos que la unidad de repetición de la molécula del PLA es como en la figura 5.4.2

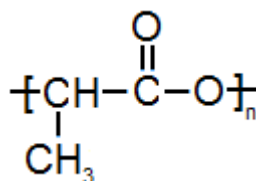


Figura 5.4.2: Unidad de repetición del PLA [14]

Observamos en estos dos espectros las bandas características de los grupos constituyos en PLA.

Tabla 5.4.1: Datos de los ensayos de infrarrojos [14], [15]

Banda (cm ⁻¹)	Grupo	denominación
1759	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	éster de ácido carboxílico
1186	$-\text{O}-$	éster
1090	$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$	éster



1045/2996/2946	$-\text{CH}_3$	Metilo
921		Fase cristalizado
871	$\text{C}-\text{H}$	alquilo

En esta parte, podemos concluir que el masterbatch de la impresora Clariant no es un extensor de cadena puro, sino contiene una fase de PLA mezclado con un masterbatch, debido a un espectro casi igual. Estos ensayos no nos informan sobre el tipo o el grado de la fase pero a continuación podría ser un problema de segregación entre las fases de PLA. En el espectro del clariant era imposible de ver la función epoxi, que esta característica de nuestros extensor de cadena, porque su banda característica está escondida de la culpa de las bandas del PLA [15]

5.5 Secado

Así como sabemos el PLA sufre de degradación hidrolítica cuando pasa en el estado líquido, buscamos en la literatura los medios para evitar este problema.

En la literatura encontramos condiciones de secado, señalándonos un secado preliminar de 8 horas a 65°C. Sin embargo 65°C es una temperatura casi igual o superior a la temperatura de transición vítrea, efectivamente bajamos la temperatura a 55°C y dejamos las probetas, o los materiales que se va a utilizar, durante todo una noche en la estufa [2].

5.6 Mezcladora escala laboratorio (Brabender)

Primero hicimos varios ensayos para ver cómo reaccionara el PLA en el momento del procesado por el brabender.

Como se podía leerlo en la parte el PLA sufre de degradación hidráulica, debido a la presencia de H₂O en el aire ambiente que provoca una rotura de las cadenas [9] y pues una disminución del Torque. Podemos ver en la figura 5.6.1 el efecto de degradación durante el procesado, además vimos sobre las curvas que sin nitrógeno el PLA se degrada más rápidamente. Entonces incluimos un flujo de Nitrógeno durante nuestros ensayos.



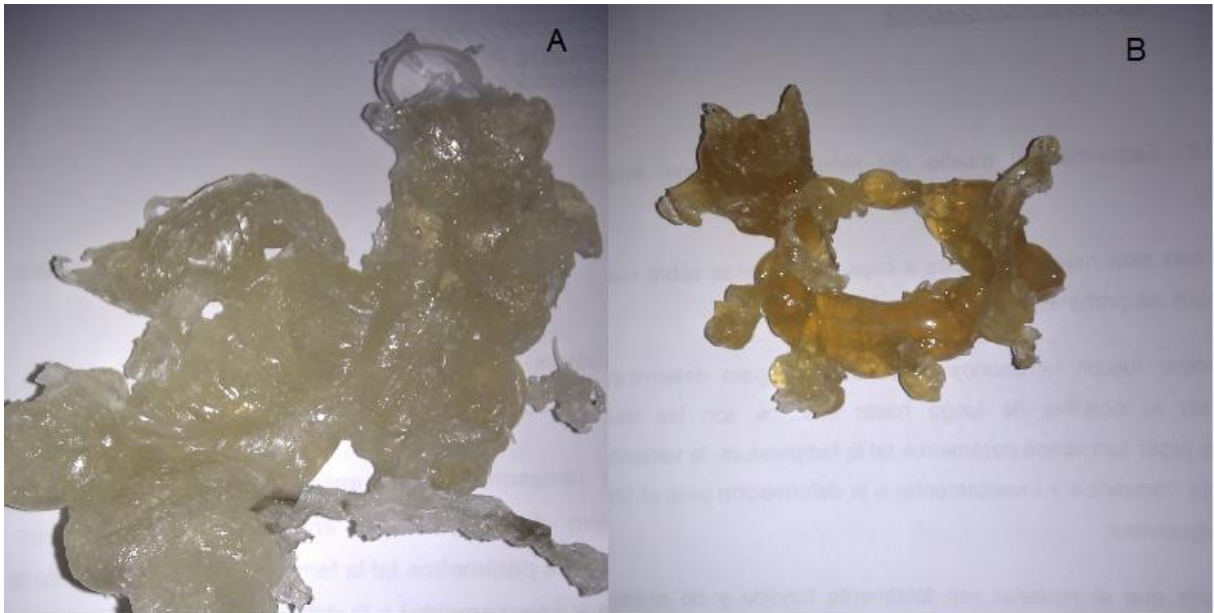


Figura 5.6.1: PLA 2002-D procesado con Nitrógeno (A) y sin Nitrógeno (B)

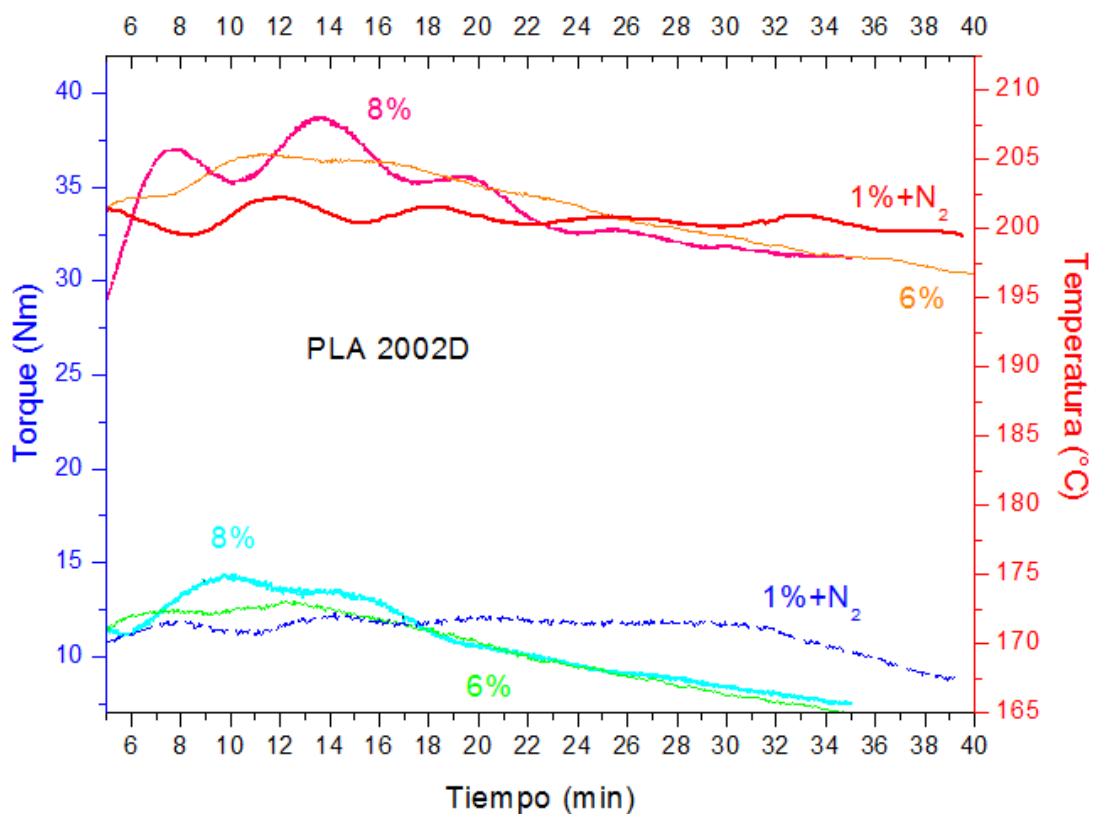


Figura 5.6.2: Curvas de torque y temperatura en función del tiempo

En la figura 5.6.2 apreciamos el efecto de la introducción del N₂, el valor de torque como la de la temperatura no bajan demasiado con el aumento de tiempo de residencia en el Brabender. Vimos que los porcentajes utilizados sin N₂ eran demasiados altos ya que con



un solo 1% de CE alcanzamos valores de torque casi similares a un contenido de 6% y que la temperatura se estabiliza.

Nos faltaba el porcentaje optimo de CE, que aumenta la tasa de ramificación y su masas molar tendremos un material más viscoso y un Torque más elevado, a añadir con el PLA. De este modo intentamos varios porcentajes (2%, 1.4%, 1% y 0.6%) de CE para al final concluir que el 1% ya fue suficiente. En efecto los ensayos realizados con porcentajes mayores a 1% nos daban temperaturas demasiadas elevadas y un torque muy alto sinónimo de un entrecruzamiento o una ramificación demasiado importante, que no queremos. La adición de CE por debajo de 1% no daba valores de torque bajas, así el compromiso elegido fue de 1% de CE Clariant.

Una vez este entendido el proceso y poniéndose de acuerdo sobre las cantidades a introducir, teníamos que determinar los tiempos de introducción del CE y sobre todo cuando cortaremos el ensayo.

En la primera parte (no visible sobre las curvas) vimos un aumento del torque luego una baja correspondiente a la introducción de la granza (debido al proceso de cizalla).

Entonces elegimos el tiempo de torque mínimo (proceso de cizalla acabado) para introducir el CE, es **1,15 minutos**.

Los ensayos fueron largos pero buscamos el tiempo óptimo para apagar el ensayo. Elegimos el tiempo de **16-18 minutos** para recoger el PLA porque es el inicio del plato de Torque y somos seguro que no hay de degradación (entonces recoger fui más fácil). Después al parar el ensayo al buen tiempo tenemos que recoger el máximo de material que está adentro de la amasadora y por todos lados de los tornillos.

Añadimos el nanoparticulas al mismo tiempo que el extensor de cadena.

Estudiamos después el comportamiento de nuestras mezclas en el brabender, con las mismas condiciones:

- Peso: 40g
- Temperatura: 180° (materiales totalmente fundido)
- Velocidad de giro: 50 rpm



Así con las mismas condiciones podríamos estudiar todas las curvas porque estos resultados son obtenidos de la misma manera y podrán venir para confirmar o informar los resultados obtenidos por los procesos de caracterización. Los datos recuperados por el estudio de Brabender son más "seguros" porque no dependen de parámetros tan precisos como los procesos de caracterización (tal como la importancia de un tamaño homogénea al milímetro para el DMTA, o la línea base para el DSC).

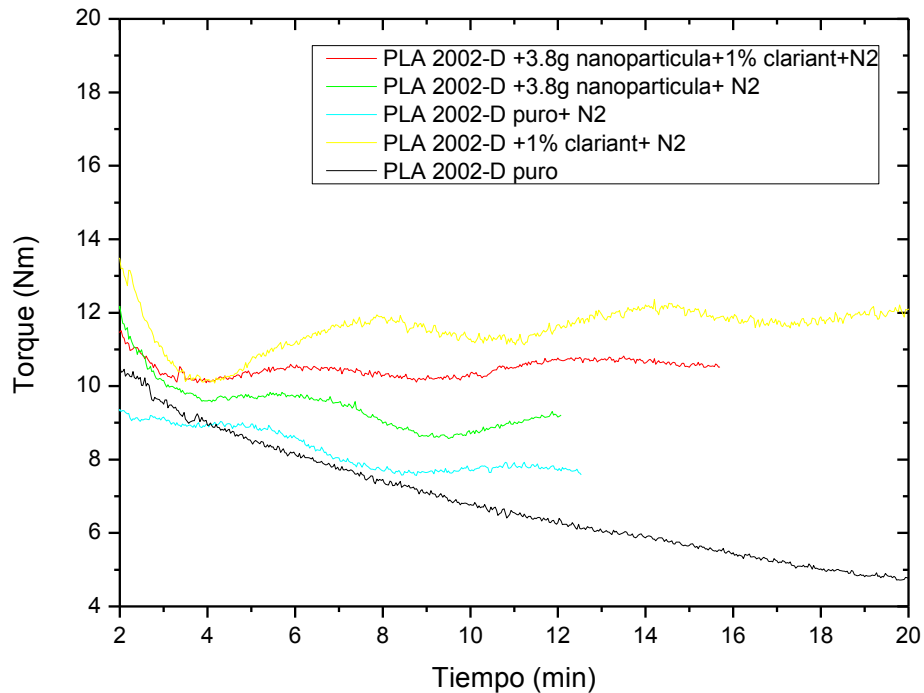


Figura 5.6.3: Variación del Torque en función del tiempo

El efecto del nitrógeno y del extensor entran en competición con la degradación del polímero que interviene cuando está calentado durante el tiempo demasiado largo (hay rotura de las cadenas debida al calor), esto añadido no impidas la degradación y sólo retrasarla, es para esto que se recupera el material, que servirá para fabricar las placas, al principio de la descansillo Torque, que corresponde al efecto máximo del nitrógeno y del extensor de cadena.

Estos 2 efectos se encuentran también en las mezclas de PLA con nanopartículas. Observamos valores más débiles del Torque (así como de la temperatura) para la mezcla de PLA con nanopartículas, como podemos verlo sobre las curvas de la figura 5.6.3. Este efecto es debido a la fase orgánica de las nanopartículas que provocan una degradación hidrolítica



5.7 Fabricación de las placas

Las placas de las mezclas obtenidas anteriormente fabricamos para la realización de los ensayos fueron obtenidas por moldeo en prensa. Antes de moldear, realizamos el secado preliminar explicado en la parte 5.5.

Tenemos un molde colocado entre dos chapas de hierro, para evitar que los polímeros peguen a las placas colocamos películas de teflón. Y para optimizar la cantidad de material colocado en el molde, calculamos el volumen del molde y como conocíamos la densidad de las mezclas pues pudimos calcular la cantidad de material que había que colocar en el molde.

$$V = 28.3 \text{ cm}^3$$

$$D = 1.24 \text{ g/ cm}^3$$

$$m = V \times d = 28,3 \times 1,24 = \mathbf{35,1 \text{ g}}$$

Sobre todo quisimos evitar la presencia de burbujas en nuestras placas ya que desempeñan el papel de concentrador de tensiones. Es para eso que utilizamos un ciclo de compresión/descompresión (Tabla 5.7.1) y colocamos muchos polímeros al centro de las placas. Además de este proceso permite obtener placas de espesor homogéneo.

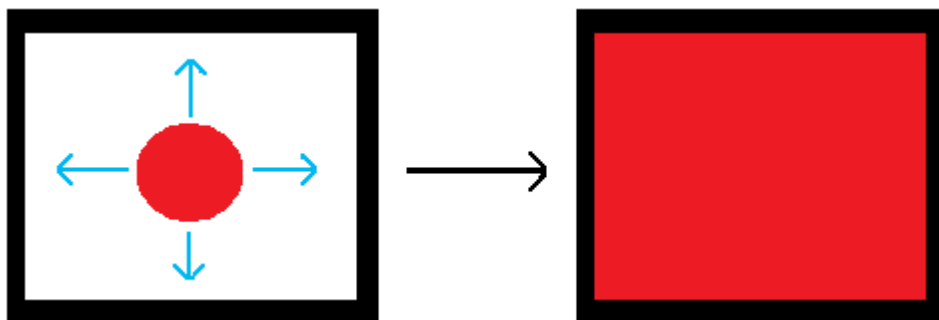


Figura 5.7.1: Esquema de la repartición del material durante la fabricación de una placa



Tabla 5.7.1: Ciclo de compresión/ descompresión

Etapa 1	Calentamos el molde así como las placas que servirán para la compresión
Etapa 2	Colocamos el polímero en el molde que está colocado en la prensa aplicamos ninguna presión esperamos que el polímero funda durante 2 min
Etapa 3	Efectuamos después un ciclo de compresión / descompresión que dura 2 min (a cada compresión aumentamos la limitación aplicado) permitiendo la eliminación de los gases generados durante el procedimiento de postura en forma
Etapa 4	La última etapa consiste en colocar el molde en una prensa "enfriamiento" de tensión máxima 40MPa durante 3 min

A partir de estas placas fabricamos las muestras necesarias para los diferentes ensayos de caracterización.

5.8 Reología

Se emplea un Reómetro; 'Quadern Rheometer Dynamic AR-G2' para llevar a cabo el estudio de reología y se graba los gráficos representando la viscosidad en función de la frecuencia.

Este reómetro podría también denominarse Reómetro cilíndrico como se observa en la Figura 5.8.2.



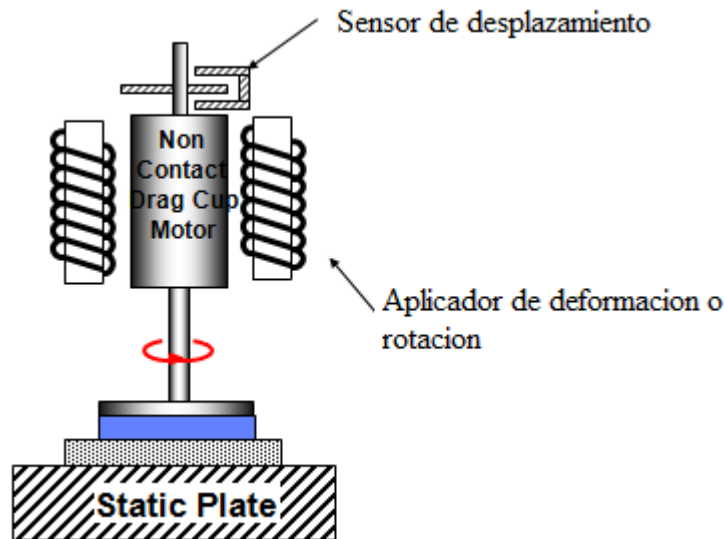


Figura 5.8.2. Esquema del diseño del reómetro rotacional empleado (esfuerzos controlados).

Trabajamos con esta máquina gracias a cápsulas recortada en nuestras placas. Las dimensiones de las probetas son de 25mm de diámetro.

Al principio fue necesario de hacer varios ensayos para determinar las condiciones adecuadas con objeto de hacer ensayos con las muestras deseadas. Intentamos de jugar con varios parámetros tal como la temperatura, la variación de la frecuencia (de alta a baja frecuencia y inversamente) o la deformación. Encontramos los parámetros siguientes:

-T=180°C: material sea totalmente fundido y no entra en un rango de temperatura que podría ocurrir una cierta degradación (menos de 210°C).

- Además fue aplicada una Pre-shear a $50s^{-1}$ durante 30s. Gracias a este método, suprimimos las tensiones internas que pudieron aparecer durante la fabricación de las placas.

- Después del Pre-shear, esperamos 13min30 para la reconstrucción molecular

- Una variación de las frecuencias de las más pequeñas hasta alcanzar mayores (de 0.01Hz a 100, 0Hz, correspondiendo a un tiempo de ensayo aproximativo de 30 min). Recogemos así datos menos afectados por los fenómenos de degradación y además los ensayos son más rápido.

- Un deformación de 0.2%. Para que quedamos en el rango de viscoelasticidad lineal.



- Una atmosfera de nitrógeno para minimizar la degradación hidrolítica durante el ensayo.

Con el fin de obtener curvas que podremos explotar a partir de los parámetros estudiados con la máquina, utilizamos el transformación de Cox-Merz se trata de una relación empírica que ha demostrado ser de gran utilidad en reología que dice que la viscosidad compleja y la viscosidad de cizalla son igual cuando ellas son evaluados a misma valores de frecuencia y de velocidad de deformación [6].

$$\eta(\dot{\gamma})_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} = |\eta^*(\omega)|_{\omega \rightarrow 0} \quad \text{Ecuación 5.8.1}$$

Después utilizamos el modelo de 'Carreau' presentado en la Ecuación 5.8.2. Es el modelo que se coteja el más a las curvas obtenidas. Se utiliza para obtener una curva de flujo general, sobre una amplia gama de cizallamiento y como mínimo cuatro parámetros. Usamos 'Carreau' ya que se aprecia más a nuestras curvas obtenidas sin embargo existen otros modelos como el 'Cross' o el 'Ellis'.

$$\eta = \eta_0 \left(1 + (t_r \dot{\gamma})^P \right)^{\frac{C_4 - 1}{P}} \quad \text{Ecuación 5.8.2}$$

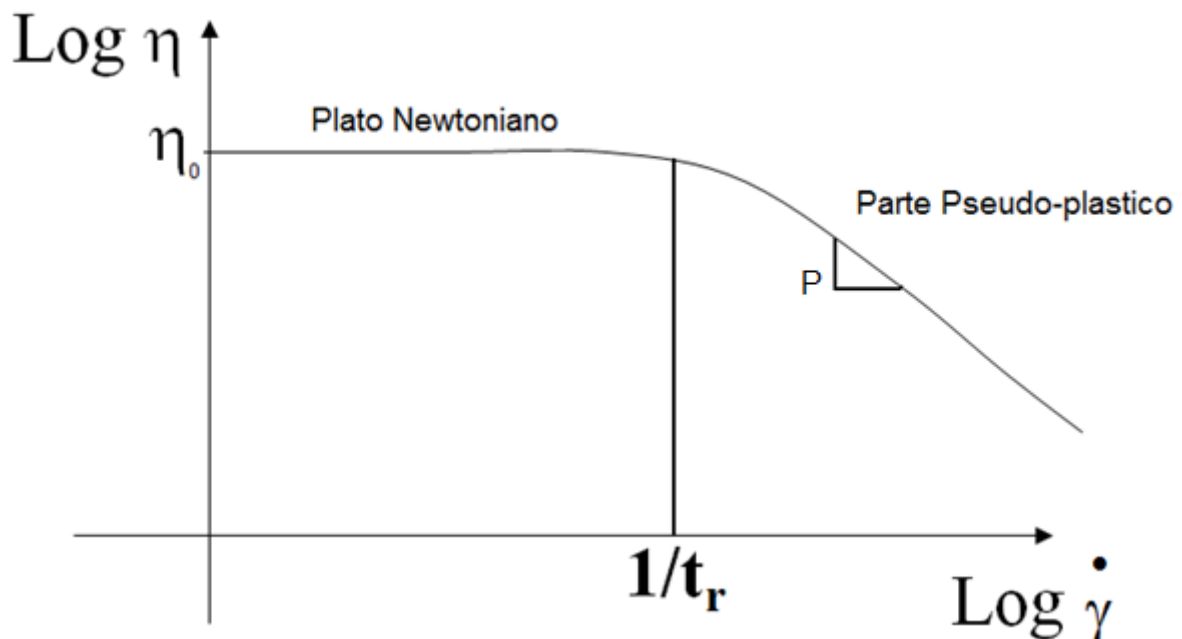


Figura 5.8.3: Esquema curvas de reología



De este tipo de curva sacamos informaciones, que permitiremos de tener una idea del grado de ramificación de los polímeros fundidos que estudiamos. El eje de abscisas tiene como unidad Hertz, que son s^{-1} , lo que implica que cuando el tiempo característico (en s) aumenta, su posición va a desplazarse hacia las bajas frecuencias. Entonces como el tiempo característico corresponde al paso del descansillo newtoniano a la parte pseudoplástica, el aumento de t_r implica la disminución del descansillo newtoniano. Pudimos leer en la documentación que cuanto más la parte pseudoplástica aumenta más la tasa de ramificación es importante [16].

5.9 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calibración de la máquina ha sido hecha antes de cada ensayo, para esto quitamos las cápsulas vacías de cada micro horno. Todos los ensayos fueron hechos bajo atmósfera inerte gracias al nitrógeno y las cápsulas de materiales han sido reemplazadas a cada ensayo porque a alta temperatura, tenemos una degradación del material.

El peso de la muestra debía ser entre 5 y 8 miligramos para prepararlo, utilizábamos una balanza de precisión muy alta, Precision DK. Cortábamos las placas de materiales, que obteníamos con mezclado al branberder, para hacer las muestras. Colocábamos el material en la muestra de aluminio, cerrábamos de manera hermética por fin de evitar un escape de material durante el ensayo.

Para calibrar la maquina hacíamos un ensayo con un el ciclo que vemos debajo:

Tabla 5.9.1: Esquema del ciclo de calibración de la maquina

Calentar	30°C -> 200°C con velocidad de calentamiento 10°C/min
Isoterma	200°C durante 3min
Enfriar	200°C -> 30°C con velocidad de calentamiento 10°C/min

Con las muestras hacíamos el ciclo que vemos debajo:



Tabla 5.9.2: Esquema de tratamientos de las muestras

Primero calentamiento	30°C -> 200°C con velocidad de calentamiento 10°C/min
Isoterma	200°C durante 3min
Enfriar	200°C -> 30°C con velocidad de calentamiento 10°C/min
Isoterma	30°C durante 1min
Segundo calentamiento	30°C -> 200°C con velocidad de calentamiento 10°C/min

La temperatura final es de 200°C porque tenemos que tener una temperatura más importante que la temperatura de fusión del PLA.

- El primero calentamiento esta utilizado para borrar la historia térmica impuesto por el brabender o por la empresa que proporciona el material.
- El enfriamiento controlado permite la creación de una “Historia térmica estándar” para todos los materiales. Con lo cual tenemos la misma historia al inicio del segundo calentamiento, después pudimos comparar los materiales.

Los siguientes parametros fueron calculados con el programa **TA Instruments Universal Analysis 2000**.

5.10 Análisis Térmico Dinamomecánico (DMTA)

Por estos análisis, usamos un Tester dinámico térmico-mecánico (DMTA) marca T.A Instruments, modelo DMAQ800 acoplado a un sistema informático para el control, adquisición y tratamiento de los datos a través del programa TA QSeries.

Todos los resultados fueron realizados a frecuencia 1Hz, con una rampa de temperatura de 2°C/min y un deformación de 0.02%.

Las probetas para los análisis fueron cortadas en las placas, con una geometría de 12mm*35mm*1mm.



En esta parte utilizábamos las mordazas de modo empotrado simple porque vamos a caracterizar alrededor de la T_g, además es de forma general el mejor modo para los termoplásticos.

Para los ensayos de DMTA fue necesario de recoger las dimensiones de las probetas para ser el más preciso posible, y hicimos un promedio de 5 valores medidos sobre la muestra.

Sin embargo un cierto número de los resultados no coincidieron con lo que habíamos leído en los documentos durante las búsquedas bibliográficas. Debimos rehacer pues todos los ensayos, cortando probetas que tienen secciones idénticas sobre toda la longitud. Debíamos para este segundo ola de ensayos tener menos de 0,1mm de desviación cuando hacíamos las medidas para calcular el promedio.

Alrededor de la temperatura ambiental (30°C), hay que tener en cuenta que en estos valores no pueden ser considerados como equivalentes a los determinados de forma “macro” (ensayos normalizados a tracción), ya que:

- El tipo de sollicitación mecánica es diferente. En la DMTA, tenemos un single cantliver totalmente diferente de la tracción uniaxial.
- las dimensiones de las probetas. Aquí, para realizar los ensayos, cortamos una parte del centro de las placas. Los ensayos de tracción fueron realizados con probetas normalizadas de tracción.
- Los errores relativos involucrados: Los cálculos son muy dependientes de las dimensiones precisas de la muestra. Por ejemplo, un error de 1.5% en la determinación de la espesor, puede conducir a un error de 5.0% en el dato de E' [17].
- Además en esta parte, tenemos solo un dato del modulo que corresponde a una única probeta. En el caso de los ensayos de tracción, deberíamos hacer diez ensayos sobre cada material y hacer un promedio del modulo elástico.

Por fin de juzgar de la pérdida de las propiedades mecánicas durante los ensayos utilizamos un valor que caracteriza esta pérdida:

$$Caida (\%) = \frac{E'(30^{\circ}C) - E'(60^{\circ}C)}{E'(60^{\circ}C)}$$



6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1 Comparación curvas PLA 2002-D Blanco y PLA 2002-D secado

Primero comienzo para estudiar el efecto simple del paso por el braberder del PLA 2002-D para diferenciar sus efectos de los de añadidos tal como los extensores de cadena o nanocompuestos

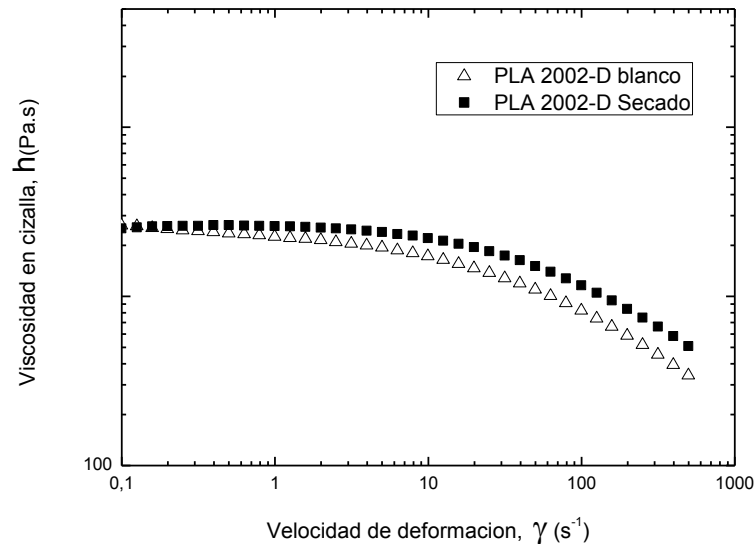


Figura 6.1.1: Gráficas del comportamiento reológico de nuestros mezclados ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $f = 0,01\text{Hz}$ a 100Hz , $\varepsilon = 0,2\%$)

Tabla 6.1.1: Datos del ensayo de reología

	η_0 (Pa.s)	t_r (s)	P
PLA 2002-D blanco	2395	0,008	0.545
PLA 2002-D secado	2646	0,012	0.649

Primero hay que precisar que no podemos hablar de gradiente de ramificación cuando se hace el estudio de esto dos PLA porque no fueron procesados con extensor de cadena, entonces se quedaron lineal.

Observamos que el blanco posee una viscosidad más débil que la del secado, podemos suponer que esto es debido al paso de blanco en Brabender.



El PLA blanco a causa de su paso por el brabender sufrió de una degradación hidrolítica (como lo explicamos en la parte 4.1.1), sus cadenas largas han sido degradadas en cadenas más pequeñas. Entonces las cadenas más pequeñas poseen una movilidad más importante, lo que implica una viscosidad más baja.

Los valores de tiempo característico indican que el PLA 2002-D blanco tiene un plato Newtoniano más largo que el secado, pues una parte pseudo-plastica mas pequeña. Podríamos atribuir este cambio a una modificación estructural debido a la degradación hidrolítica impuesta por el brabender.

Tabla 6.1.2: Propiedades características determinadas a partir de los termogramas obtenidos mediante las mezclas de PLA secado y PLA blanco

Tratamiento	Transición	Valores	Blanco	Secado	
Primer calentamiento	Vítrea	$T_{g,m}$ (°C)	60,2	57	
	Cristalización en frío	T_{cc} (°c)	123	-	
		ΔH_c (J/g)	6,7	-	
		$X_{c,cc}$ (%)	7	-	
	Fusión	T_m (°C)	150	146	
		ΔH_m (J/g)	11,3	5,95	
		$X_{c,m}$ (%)	12	6,4	
		X_c (%)	5	-	
	Segundo calentamiento	Vítrea	$T_{g,m}$ (°C)	60,2	59,7
		Cristalización en frío	T_{cc} (°c)	126,3	-
ΔH_c (J/g)			3,8	-	
$X_{c,cc}$ (%)			4	-	
Fusión		T_m (°C)	150,2	-	
		ΔH_m (J/g)	6,3	-	
		$X_{c,m}$ (%)	6,7	-	
		X_c (%)	3	-	



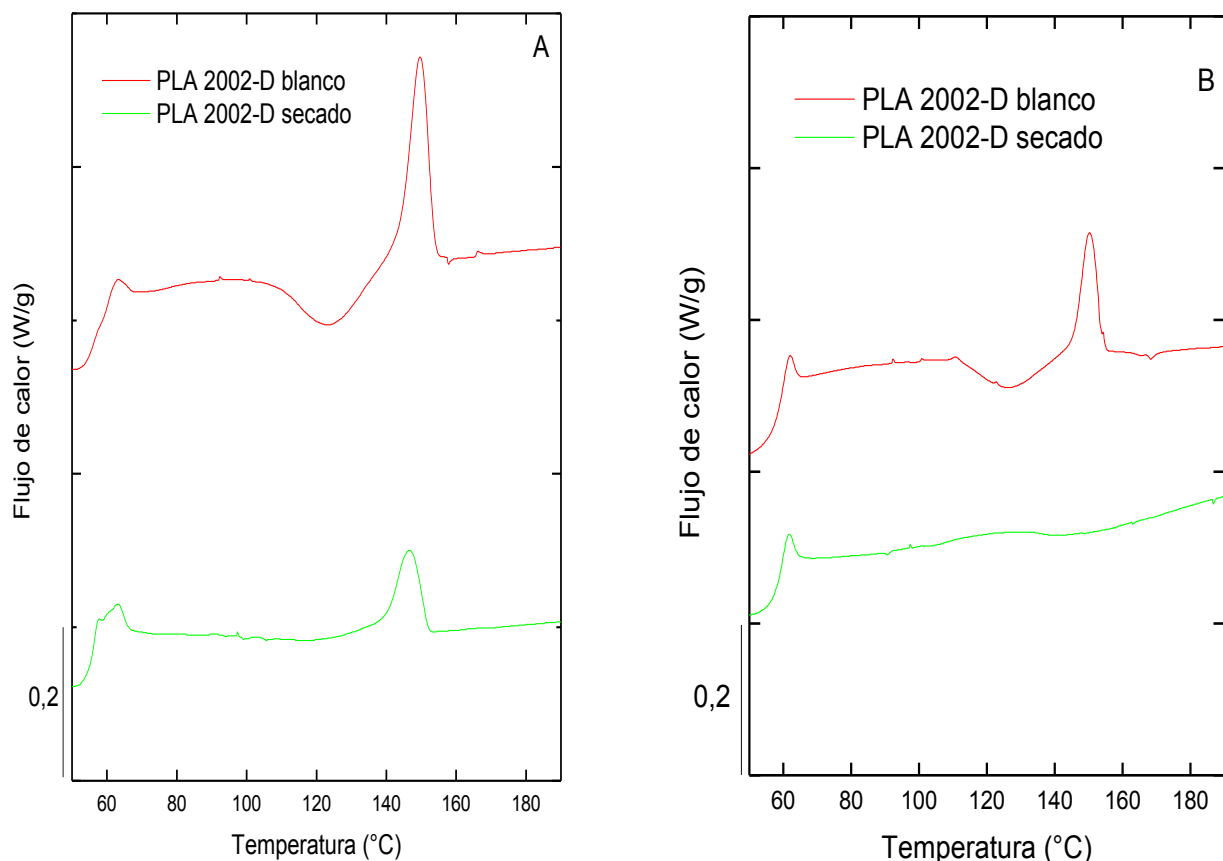


Figura 6.1.2: Termogramas de Primer calentamiento (A) y segundo calentamiento (B) realizados de velocidad de 10°C/min del PLA 2002-D Blanco y Secado.

El termograma (B) representa el paso del estado sólido en el estado líquido, en primer lugar, podemos observar claramente que la transición vítrea de los 2 materiales es más o menos igual a 60°C.

La figura 6.1.2 A, nos indica que durante el proceso de las placas, desarrollamos un grado de X_c .

Podemos ver gracias a la figura 6.1.2 B que para el PLA secado, no observamos ninguno pico de cristalización o de fusión, entonces podemos decir que está totalmente amorfo. Este resultado será confirmado con el ensayo de DMTA que nos enseña una cristalización nula a alta temperatura.

Para el PLA blanco la explicación posible es que durante el ensayo de brabender hay coincidencia de algunos factores como la alta temperatura, la degradación hidrolítica [3] y cizallamiento que permitirán la rotura de las cadenas [1] [2]. Y las cadenas pequeñas cristalizado mejor que el grande, entonces es normal de tener un pico de cristalización más visible.



En nuestro caso no hay de efecto de nucleación porque no tenemos cambio en la temperatura de cristalización durante el enfriamiento.

Tabla 6.1.3: Datos del ensayo de DMTA del PLA 2002-D secado y blanco (Velocidad de calentamiento: 2°C/min, frecuencia 1Hz, deformación $\epsilon = 0,02\%$).

Transiciones	PLA	
	Secado	Blanco
$T_{g,E'} (^{\circ}\text{C})$	61.0	61.7
$E'_{30^{\circ}\text{C}} (\text{Mpa})$	3723	3347
$E'_{60^{\circ}\text{C}} (\text{Mpa})$	2039	2062
Caida (%)	82	62
$T_{cc \text{ de } E'}$	-	93
$T_{g,\tan \delta} (^{\circ}\text{C})$	66.6	66.3
Aire (S.I)	10	11.2

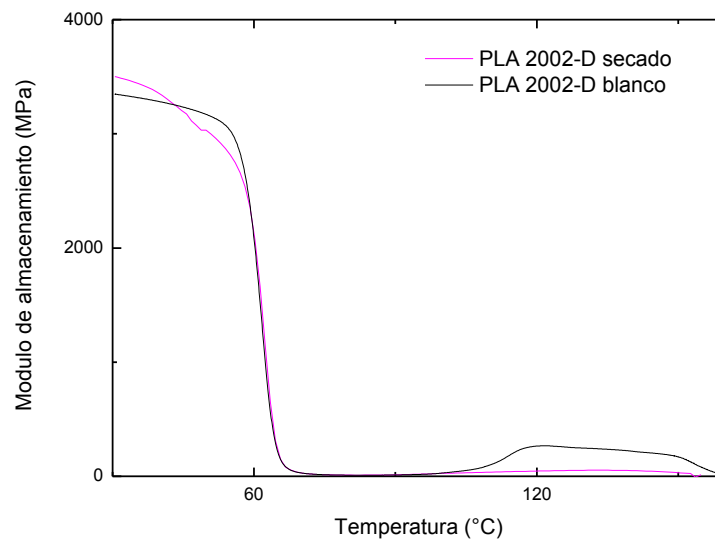


Figura 6.1.3: Variación del módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura en muestras de PLA 2002-D secado y blanco (Velocidad de calentamiento: 2°C/min, frecuencia 1Hz, deformación $\epsilon = 0,02\%$).

Hemos podido observar que el PLA secado posee un módulo de almacenamiento a 30°C superior que el PLA blanco, entonces tenemos un rigidez más grande a 30°C para el secado que el blanco.



Podemos ver a 60°C, que el modulo E' , en el caso del PLA 2002-D Blanco esta superior al E' del secado. Lo que estaba al revés a 30°C.

En el caso del 2002-D secado tenemos una caída de E' entre 30 y 60°C mas importante que el blanco porque la interacción entre las cadenas está muy baja debido a su procesamiento. El secado fue procesado directamente en la prensa, donde pusimos la granza y la hemos moldeada, sin ningún efecto de cizallamiento. Al contrario el blanco conserva más o menos su características mecánicas gracias a una mezcla homogénea debido al paso por el Brabender.

Gracias a la figura 6.1.3 que representa la variación del módulo de almacenamiento versus la temperatura, encontramos una temperatura de transición vítrea igual más o menos a 62°C para las dos muestras como lo confirma la DSC.

Alrededor de los 93°C, tenemos un incremento de la señal para la curva de PLA Blanco, que indica la cristalización enfrió.

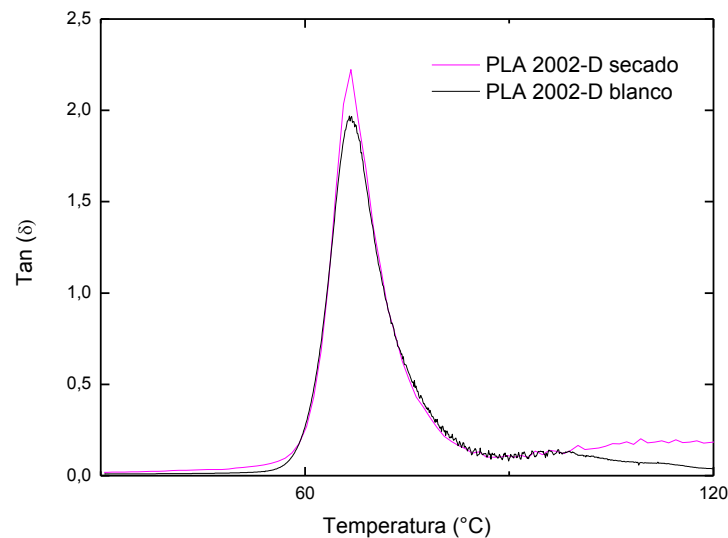


Figura 6.1.4: Factor de pérdida en función de la temperatura en muestras de PLA 2002-D secado y blanco (Velocidad de calentamiento: 2°C/min, frecuencia 1Hz, deformación $\epsilon = 0,02\%$).

La última figura, da los datos del factor de pérdida en función de la temperatura. El factor de pérdida representa La proporción de energía disipada durante los procedimientos visco elástico.



Podemos observar que la curva del PLA secado está por encima de la curva de PLA blanco. Esto es debido a la pérdida visco elástica más importante que tenemos en este material durante la cristalización porque tenemos una fase amorfa más importante que hay que cristalizar.

Pudimos leer en la literatura que más el aire bajo una curva del factor de pérdida tan (δ) es grande más el grado de movilidad molecular de las cadenas es elevado, además esto muestra también un mejoramiento de las propiedades de amortización (absorbe y disipa mejor la energía) [2]. El PLA 2002-D secado presenta un aire debajo de la curva más importante porque su fase cristalina esta menos desarrollada que el 2002-D blanco como lo pudimos ver gracias a los ensayos de DSC. Entonces como X_C es menor, las cadenas detienen una movilidad más importante y el material absorba y disipa mejor la energía [2].

6.2 Comparación curvas PLA Blanco, PLA con extensores de cadena o nanoparticulas

En la presente sección estudiáramos el comportamiento de polímeros de PLA 2002-D blanco, PLA 2002-D con 1% de extensores de cadena, y PLA 2002-D con 0,5% de nanoparticulas . Realizaremos tres estudios de reología, de DSC, de DMTA y reología. Vamos a observar si el extensor de cadena o las nanoparticulas cambian el comportamiento y la estructura del PLA 2002-D.

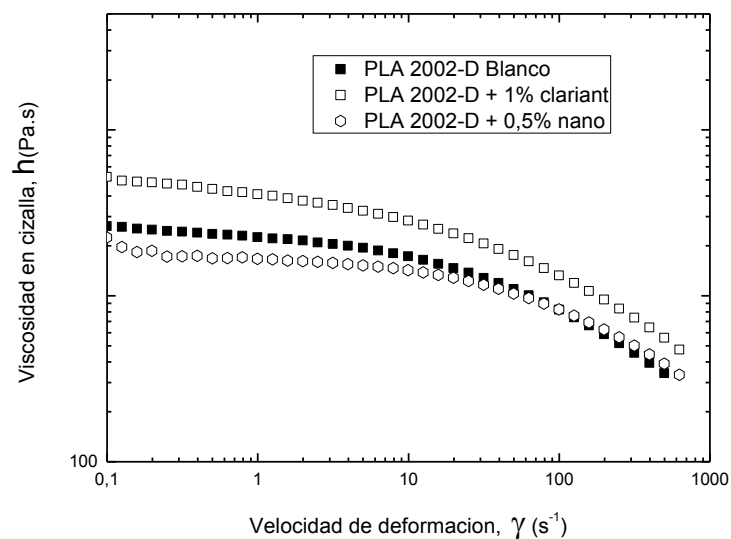


Figura 6.2.1: Graficas del comportamiento reológico de nuestros mezclados



Tabla 6.2.1: Datos del ensayo de reología

	η_0 (Pa.s)	t_r (s)	Pendiente P
PLA 2002-D blanco	2395	0,008	0,545
PLA 2002-D + 1% clariant	5671	0,017	0,401
PLA 2002-D + 0,5% nanoparticulas	1952	0,002	0,472

En la primera fase la figura 6.2.1 nos permite de ver que el material que tiene la η la más baja es PLA con nanopartículas, seguido la del PLA blanco y que tiene la η más alta es el PLA con extensor de cadena.

Vemos gracias a la tabla 6.1.1 que el valor de t_r aumenta fuertemente entre el PLA con nanopartículas y el que contiene extensor de cadena, ahora bien hemos visto en la parte 5.8, cuanto más el t_r aumenta más la tasa de ramificación aumenta. Esto significa que el PLA que contiene el extensor de cadena tiene una tasa de ramificación ampliamente superior al que contiene las nanopartículas, podemos explicar esto por 2 efectos [16].

- Minimizamos la degradación hidrolítica gracias al N_2 durante el proceso de Branbender y a añadir el extensor de cadena, aumentamos el grado de ramificación [10].
- El segundo es debido a la estructura de las nanopartículas, poseen como lo explicamos anteriormente una parte orgánica, esta parte en el momento del paso por el brabender liberan partículas de H_2O que aumenta la degradación hidrolítica (vimos en la parte 4.1.1 el principio de la degradación). Además es posible que las capas amontonadas de silicato conservan el calor acumulado que es utilizado como fuente de calor que aumenta el proceso de degradación de cadenas [4].

Estos dos efectos explican la gran diferencia que hay entre nuestros dos PLA.

Comparándolos con PLA blanco confirmamos lo que dijimos anteriormente, porque las nanopartículas aumentan la degradación y pues la tasa de ramificación es inferior en el PLA que contiene de nanopartículas que en blanco. El añadido de extensor de cadena aumenta la tasa de ramificación y pues t_r , observamos bien un t_r inferior para el PLA blanco.



Observamos en la tabla 6.1.1 que la viscosidad crece de 1952 Pa.s para el PLA con nanopartículas a 5671Pa.s para él con extensor de cadena. Estos valores coincide con del t_r y de P, porque la movilidad de la cadenas de un polímero disminuye con el aumento su tasa de ramificación, ahora bien la viscosidad mide esta movilidad (viscosidad aumenta con la tasa de ramificación).

Tabla 6.2.2: Propiedades características determinadas a partir de los termogramas obtenidos mediante las mezclas de PLA con 1% CE, 0,5% nanocompuestos y PLA blanco.

Tratamiento	Transición	Valores	Blanco	1% clariant	0,5% nanoparticulas	
Primer calentamiento	Vítrea	$T_{g,m}$ (°C)	60,2	57	56,4	
	Cristalización en frio	T_{cc} (°C)	123	125	115	
		ΔH_c (J/g)	6,7	7,9	15	
		$X_{c,cc}$ (%)	7	8	16	
		Fusión	T_m (°C)	150	150	151
	ΔH_m (J/g)		11,3	8,7	27	
	$X_{c,m}$ (%)		12	9,3	28,8	
	X_c (%)		5	3	13	
	Segundo calentamiento	Vítrea	$T_{g,m}$ (°C)	60,2	60,2	59
		Cristalización en frio	T_{cc} (°C)	126,3	127,2	127,2
ΔH_c (J/g)			3,8	3,6	12,2	
$X_{c,cc}$ (%)			4	4	13	
Fusión			T_m (°C)	150,2	150,3	152
		ΔH_m (J/g)	6,3	4,3	15	
		$X_{c,m}$ (%)	7	5	16	
		X_c (%)	3	1	3	



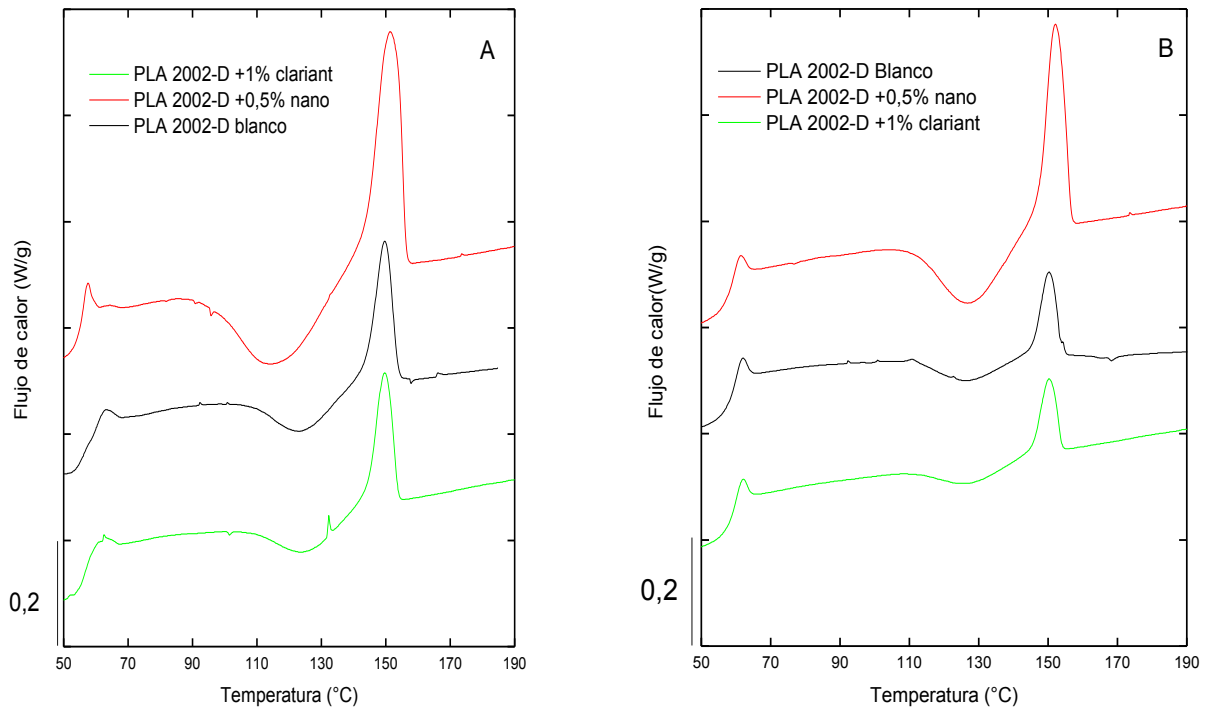


Figura 6.2.2: Termogramas de Primer calentamiento (A) y segundo calentamiento (B) realizados de velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de las mezclas de PLA con 1% CE, 0,5% nanopartículas y PLA blanco.

En la tabla 6.2.2 y la figura 6.2.2, observamos la estabilidad térmica de nuestras mezclas, porque tenemos más o menos los mismos valores de temperatura de transición vítrea, cristalización y fusión.

Gracias a la tabla 6.2.2, comparando los valores del cristalinidad (segundo calentamiento), pudimos observar su aumento muy importante con añadido de nanopartículas y su disminución con añadido de extensor de cadena.

Gracias a los ensayos de reología vimos que cuando añadimos un CE, aumentamos el grado de ramificación, entonces la rigidez del sistema [2]. Al revés, las nanopartículas catalizan la degradación hidrolítica debido a su fase orgánica [4]. Entonces una matriz más degrada con una movilidad de cadena mayor.



Los 2 efectos explicándose son:

- La nanoparticulas aumentan la degradación de los cadenas durante el paso por brabender, obteníamos cadenas más pequeñas [4], y hemos visto que las pequeñas cristalizan mejor que los grandes, estos explica la tasa de cristalinidad mejor [1].
- El extensor de cadena aumenta la tasa de ramificación y hemos visto que las pequeñas cadenas con geometría simple cristalizan, entonces hay tasa de cristalinidad más débil [1].

Entonces por este fenómeno, nos encontramos con un X_C mucho más importante en el caso de los nanos y un X_C más pequeño en el caso del CE debido a la movilidad de las cadenas.

Tabla 6.2.3: Datos del ensayo de DMTA del PLA 2002-D Blanco, con nanoparticulas o extensor de cadena (Velocidad de calentamiento: 2°C/min, frecuencia 1Hz, deformación $\epsilon = 0,02\%$).

Transiciones			
	Blanco	1% clariant	0,5% nanoparticulas
$T_{g,E'}$ (°C)	61.7	62.6	61.9
$E'_{30^\circ C}$ (Mpa)	3347	3326	3656
$E'_{60^\circ C}$ (Mpa)	2062	2547	2243
Caida (%)	62	30	63
T_{cc} de E'	93	95	96
$T_{g,tan\ delta}$ (°C)	66.3	66.1	66.9
Aire (S.I)	11.2	12	11



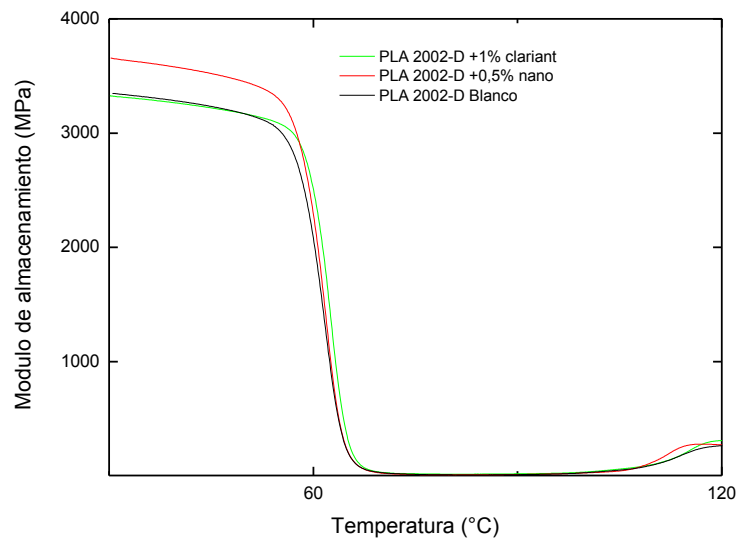


Figura 6.2.3: Variación del módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura en muestras de PLA 2002-D blanco, con nanopartículas o extensor de cadena (Velocidad de calentamiento: $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, frecuencia 1Hz , deformación $\varepsilon = 0,02\%$).

Primero vemos gracias a los datos, los valores de la temperatura de transición vítrea y de la temperatura de cristalización no cambian demasiado, las temperaturas están de más o menos 62°C para T_g [2] y 95°C para T_c .

Hemos visto antes que el PLA con extensor de cadena tiene la cristalinidad la más baja, y el con nanopartículas tiene la más alta. Gracias a la figura 6.2.3 podemos sacar las mismas conclusiones, en efecto observamos que el módulo de almacenamiento del nano es superior, ahora bien como vimos este módulo representa la capacidad de un material a restituir la energía que le ha sido impuesto en forma de tensión.

Una estructura cristalina tiende a recuperar su organización, cuando se suprime la tensión, pues más una estructura contiene de fase cristalina importante más su módulo de almacenamiento será importante. Pues obtenemos resultados concordante con el ensayo de DSC.

Observamos que el valor de E' del Blanco no parece estar afectado debido a una curva casi igual al del PLA + 1% CE, como pudimos leer en la literatura que es normal no tener cambio significativo [2].



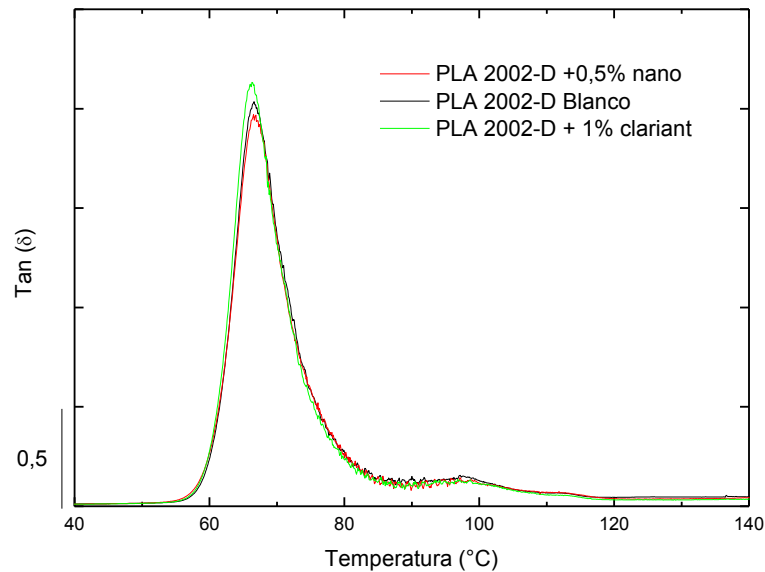


Figura 6.2.4: Factor de pérdida en función de la temperatura en muestras de PLA 2002-D blanco, con nanopartículas o extensor de cadena (Velocidad de calentamiento: 2°C/min, frecuencia 1Hz, deformación $\epsilon = 0,02\%$).

Aquí también es posible de leer casi la misma valor de $T_g = 66,4^\circ\text{C}$ para las 3 PLA.

Primero estudiamos los valores del Aire, ya que cuanto más el aire esta gran mas las cadenas son móviles. Y como lo sabemos para un ensayo de DMTA la movilidad de las cadenas está comprometida a la tasa de cristalinidad, cuando aumenta la cristalinidad baja la movilidad[2].

Gracias a la Tabla 6.2.4 vimos que el Aire del PLA con nanopartículas esta la más pequeña que prueba que son tasa de cristalinidad es el más fuerte. De la misma manera, el Aire del PLA con extensor de cadena será la más grande, entonces podemos concluir que tiene la cristalinidad baja.

Estos observación vienen confirmar lo que vimos con las curvas de modulo de almacenamiento y de DSC.

Para concluir, vimos que la colocación de extensor de cadena disminuye la cristalinidad y aumenta la tasa de ramificación, y que la colocación de nanopartículas producido el efecto inverso. Adema observamos que ninguno de estos añadidos provoca una variación notable de las temperaturas T_g , T_c , T_m .



6.3 Comparación curvas PLA Blanco, PLA con extensor de cadena y nanoparticulas

En la última parte, pudimos concluir que cuando añadimos un extensor de cadena, aumentábamos el grado de ramificación y entonces X_C bajaba. Sin embargo, las nanoparticulas provocaban el efecto inverso. En esta parte vamos a estudiar un PLA que contiene el extensor de cadena y las nanopartículas con el fin de ver cuál influye más el comportamiento del PLA, o si se anulan y devuelve en el PLA las mismas propiedades que el PLA blanco.

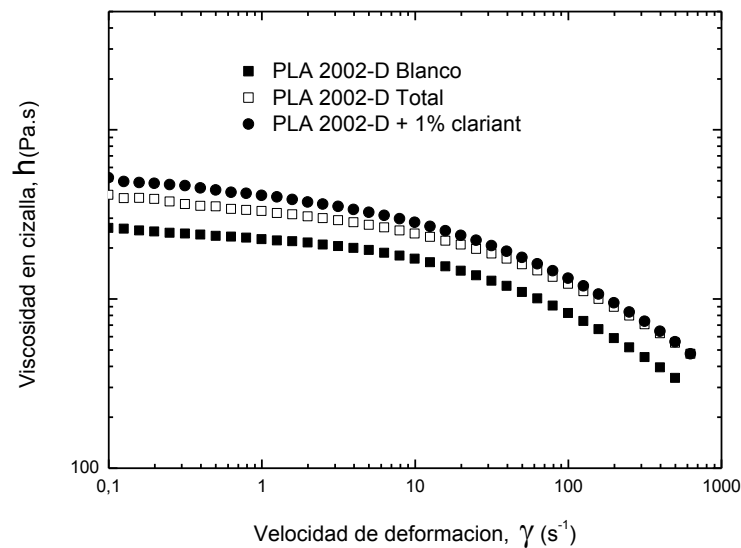


Figura 6.3.1: Graficas del comportamiento reológico de nuestros mezclados

Tabla 6.3.1: Datos del ensayo de reología

	η_0 (Pa.s)	t_r (s)	P
PLA 2002-D blanco	2395	0,008	0.545
PLA 2002-D total	4262	0,012	0,450
PLA 2002-D + 1% clarant	5671	0,017	0,401

Podemos ver gracias a la figura 6.3.1 que el η_0 del PLA 2002-D total está entre el blanco y el PLA con extensor de cadena. El tiempo característico esta también entre estos datos dos valores.



Podemos decir con lo que dijimos antes que el PLA total tiene un grado de ramificación más pequeño que el PLA con extensor de cadena y más importante que el Blanco. Este fenómeno esta debido, como lo hemos explicado antes a la contribución del fenómeno de degradación hidrolítica de la culpa de la fase orgánica de las nanoparticulas y de la reacción de extensión de cadena del extensor de cadena.

Sin embargo la reacción de extensor de cadena parece tener más poder que la degradación impuesta por las nanoparticulas.

Tabla 6.3.2: Propiedades características determinadas a partir de los termogramas obtenidos mediante las mezclas de PLA blanco y PLA + 1% clariant +0,5% nano.

Tratamiento	Transición	Valores	Blanco	Total	1% clariant	
Primer calentamiento	Vítrea	$T_{g,m}$ (°C)	60,2	57,2	57	
	Cristalización en frio	T_{cc} (°c)	123	113	125	
		ΔH_c (J/g)	6,7	21,5	7,9	
		$X_{c,cc}$ (%)	7	23	8,4	
	Fusión	T_m (°C)	150	148	150	
		ΔH_m (J/g)	11,3	25,6	8,7	
		$X_{c,m}$ (%)	12	27	9,3	
		X_c (%)	5	4	3	
	Segundo calentamiento	Vítrea	$T_{g,m}$ (°C)	60,2	59,2	60,2
		Cristalización en frio	T_{cc} (°c)	126,3	127,3	127,2
ΔH_c (J/g)			3,8	9,3	3,6	
$X_{c,cc}$ (%)			4	10	4	
Fusión		T_m (°C)	150,2	151	150,3	
		ΔH_m (J/g)	6,3	11,1	4,3	
		$X_{c,m}$ (%)	7	12	5	
		X_c (%)	3	2	1	



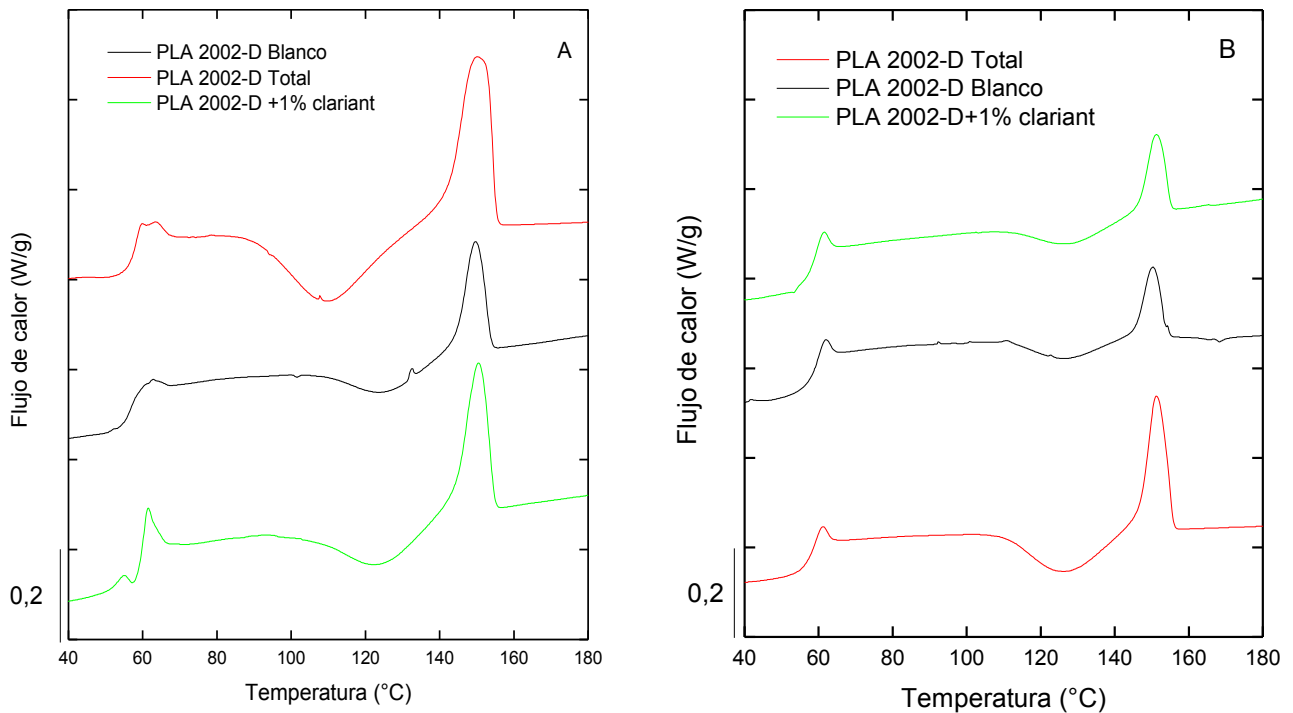


Figura 6.3.2: Termogramas de Primer calentamiento (A) y segundo calentamiento (B) realizados de velocidad de 10°C/min

Gracias a los datos, observamos de nuevo que las temperatura de transición cristalización y fusión son más o menos igual para estos tres tipos de PLA con valores de $T_g = 58^\circ\text{C}$, $T_c = 123^\circ\text{C}$ y $T_m = 150^\circ\text{C}$.

Comparamos los valores de la cristalinidad (para el segundo calentamiento), pudimos observar su disminución para el PLA + 1% clarant +0,5% nano en relación a PLA Blanco.

Esta disminución puede ser justificada, de nuevo, para el efecto del extensor de cadena porque, como lo dijimos anteriormente, el CE aumenta la tasa de ramificación y cuando aumenta la tasa de cristalinidad disminuye porque las cadenas largas cristalizan menos bien [1].

El estudio de DSC todavía viene para confirmar que el extensor de cadena tiene más efecto sobre el PLA que las nanopartículas.



Tabla 6.3.3: Datos del ensayo de DMTA del PLA 2002-D Blanco y PLA 2002-D + 1% clariant +0,5% nano (Velocidad de calentamiento: 2°C/min, frecuencia 1Hz, deformación $\epsilon = 0,02\%$).

Transiciones	PLA		
	Blanco	Total	1% clariant
$T_{g,E'}$ (°C)	61.7	61.4	62.6
$E'_{30^{\circ}C}$ (Mpa)	3347	3330	3326
$E'_{60^{\circ}C}$ (Mpa)	2062	1980	2547
Caida (%)	62	68	30
T_{cc} de E'	93	98.5	95
$T_{g,tan\ delta}$ (°C)	66.3	67.15	66.1
Aire (S.I)	11.2	12.5	12

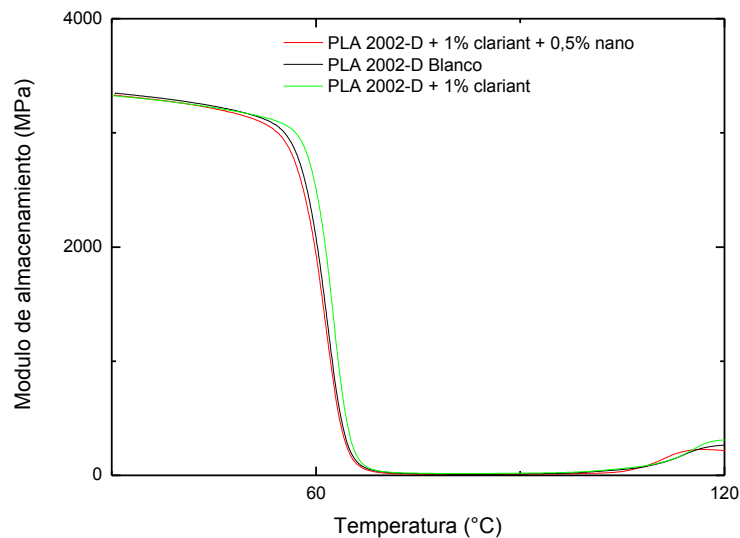


Figura 6.3.3: Variación del módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura en muestras de PLA 2002-D Blanco, PLA 2002-D + 1% clariant +0,5% nano, y PLA 2002-D + 1% clariant (Velocidad de calentamiento: 2°C/min, frecuencia 1Hz, deformación $\epsilon = 0,02\%$).

Primero la figura 6.3.3 permite a observar que los valores de temperatura de transición vítrea y temperatura de cristalización son más o menos igual para todos los mezclas.



Hemos podido observar que no hay un gran diferencia entre las curvas de modulo almacenamiento de esto tres PLA. Aquí el comportamiento de la curva de PLA total esta casi lo mismo que el del PLA con CE.

El modulo de almacenamiento del blanco esta superior, podemos entonces deducir de misma manera que en la parte precedente que el PLA blanco tiene una tasa de cristalinidad más elevada que el PLA con CE y nano.

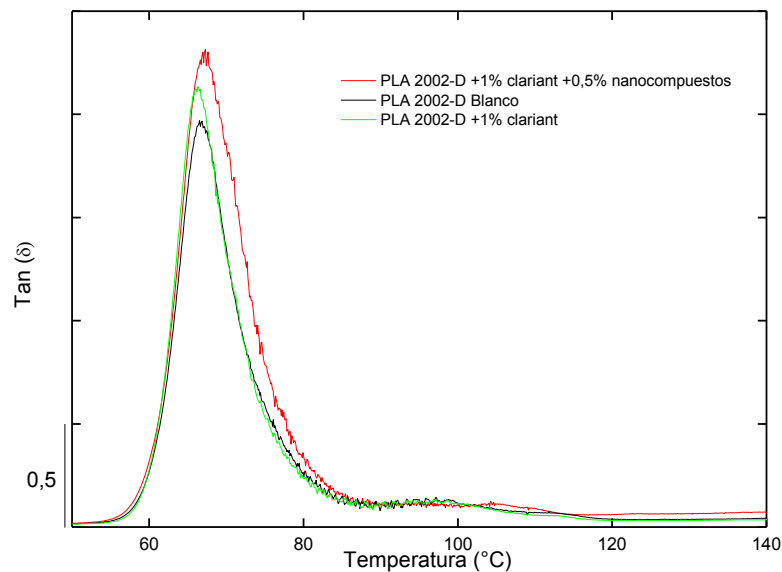


Figura 6.3.4: Factor de pérdida en función de la temperatura en muestras de PLA 2002-D Blanco, PLA 2002-D + 1% clarant +0,5% nano, y PLA 2002-D + 1% clarant (Velocidad de calentamiento: 2°C/min, frecuencia 1Hz, deformación $\epsilon = 0,02\%$).

Vemos, gracias a la Figura 6.3.4, que colocar el CE y las nanoparticulas aumenta el aire debajo de la curva, pues la movilidad de las cadenas aumenta porque la tasa de cristalinidad disminuye.

Otra vez lo deducimos que el extensor de cadena tiene un efecto más importante sobre el PLA.



PRESUPUESTO

El presupuesto de este proyecto se ha realizado tomando en cuenta que alguna empresa del sector industrial solicite hacer un estudio de estas mezclas de plástico a la universidad, y que dicha investigación es llevada a cabo por un ingeniero calificado.

- **Ensayos de Brabender**

Utilización de máquina de Brabender. Incluye el tiempo de montaje, limpia de material.

	Tarifas del CCP(€)	Ensayos	Costo total (€)
Serie inicial	240	12	2880
Serie adicional	150	2	300
TOTAL			3180

- **Moldeo por compresión**

Placa inicial: 120 €/placa

Placa adicional: 90€/placa

	Tarifas del CCP(€)	Placas	Costo total (€)
Placa inicial	120	15	1800
Placa adicional	90	-	-
TOTAL			1800

- **Ensayos:** Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Muestra inicial: 210 €/muestra

Muestra adicional: 150€/muestra

Cada serie de barrido incluye: encapsulación, primer calentamiento, enfriamiento, segundo calentamiento.

	Tarifas del CCP(€)	Muestras	Costo total (€)
Muestra inicial	210	5	1050
Muestra adicional	150	6	900
TOTAL			1950



- **Ensayos:** Análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA)

Muestra inicial: 210 €/muestra

Muestra adicional: 150€/muestra

	Tarifas del CCP(€)	Muestras	Costo total (€)
Muestra inicial	210	5	1050
Muestra adicional	150	8	1200
TOTAL			2250

- **Ensayos:** Reología

Muestra inicial: 210 €/muestra

Muestra adicional: 150€/muestra

	Tarifas del CCP(€)	Muestras	Costo total (€)
Muestra inicial	210	10	2100
Muestra adicional	150	8	1200
TOTAL			3200

- **Ensayos:** Espectroscopia IR

Muestra inicial: 210 €/muestra

	Tarifas del CCP(€)	Muestras	Costo total (€)
Muestra inicial	210	2	420
TOTAL			420

Acondicionamiento de probetas:

Mecanizado de probetas: **120€**

Honorarios del ingeniero calificado: **57€/h** durante 350 horas

El costo total para la realización de este proyecto, en caso de que fuera solicitado por alguna empresa al centro del plástico de Cataluña, asciende **32 750 €**.

Son las tarifas del CCP, aprobado en Enero 2011 por M^a Lluïsa i Ruldua, directora del CCP



8. IMPACTO MEDIOAMBIENTAL

Durante la elaboración de este proyecto de investigación, se han tomado las medidas correspondientes para el cuidado del medio ambiente. Tomando en cuenta dos puntos importantes, en primer lugar, el impacto derivado durante la realización del proyecto y en segundo lugar, el impacto que conlleva en general el plástico en la naturaleza.

8.1 Impacto de la realización del proyecto

Fueron tomadas en cuenta las medidas correspondientes durante la realización de este proyecto como: reciclaje de residuos, ahorro de energía y de materiales durante los ensayos sin hacer un consumo excesivo de estos.

8.2 Impacto medioambiental de los plásticos

Una parte de los materiales utilizados en este proyecto son biomateriales como el PLA un biopolímero producido en bases de almidón de maíz, o las nanopartículas que son fabricados a partir de montmorillonite (materiales naturales).

Los polímeros obtenidos en base de petróleo, que intenta de prolongar cada vez más la vida añadiendo aditivos químicos, poseen uno de 2 defectos que siguen (o los 2):

- se acumulan sin degradarse y pues contaminan.
- se degradan liberando productos nocivos.

El PLA no posee ninguno de estos defectos porque se degrada y, siendo producido en base de almidón de maíz, no libera ningún producto nocivo. Además los elementos que se añade a nuestro polímero son o unos materiales naturaleza (nanopartículas) o materiales mezclado con PLA lo que hace que lo utilizamos menos, para tener la misma homogeneidad



CONCLUSION

El objetivo de este proyecto era de estudiar cómo sería posible minimizar la degradación del PLA conservando sus propiedades con el fin de poder procesarlo de la misma manera que los polímeros a base de petróleo que actualmente son utilizados en los embalajes. Gracias a los diferentes ensayos que hicimos durante este proyecto, pudimos evaluar los impactos sobre las propiedades del PLA 2002-D del añadido de un extensor de cadena y/o de nanopartículas. Cada tipo de caracterización nos permitió o de tener más conocimiento sobre estas mezclas o de verificar las observaciones ya hechas.

- Los **infrarrojos** permitimos ver que el espectro del extensor de cadena poseía el mismo espectro que el PLA lo que significa que nos ha sido dado en forma de masterbatch. Nos fue imposible encontrar el pico epoxi sobre el espectro porque es escondido por los picos característicos del PLA.
- Con **Brabender** primero buscamos las condiciones óptimas en los cuales debíamos efectuar nuestras mezclas así como de minimizar la degradación hidrolítica. Con el fin de minimizar la degradación efectuamos los ensayos en atmósfera inerte de N₂. Después de un cierto número de ensayos determinamos que los componentes debían ser añadidos después de 1,15 minutos de procesado del PLA, y debe estar apagado al cabo de 16 minutos.
- La **reología** permite darse cuenta sobre la tasa de ramificación del polímero gracia a la longitud del plato newtoniano, vía el tiempo característico. Pudimos observar que la tasa de ramificación aumenta cuando se mezcla el PLA con CE pero lo que disminuye con nanopartículas. Los valores de viscosidad, que pueden también ser puesto en contacto con la tasa de degradación vía la movilidad, coincide con lo que observamos porque la viscosidad aumenta con añadido de CE y disminuye con las nanopartículas.
- El DSC da información preciosa, como lo vimos durante los diferentes ensayos de caracterización del PLA, ningún componente permite obtener variación de sus propiedades térmicas, los valores de las temperaturas de transición vítrea, fusión y cristalización quedaron iguales. Además pudimos observar que el porcentaje de cristalinidad aumentaba con añadido de las nanopartículas y que disminuía con añadido del extensor de cadena.



- Con estudio de DMTA vimos sobre las curvas del modulo de almacenamiento y factor de perdida que, como lo habíamos visto en los ensayos de DSC, los valores de las temperaturas de transición vítrea y de cristalización quedaban más o menos igual. Así como el valor del descansillo sobre la curva de E' así como el área bajo la curva de $Tan(\delta)$ también son unidos a la movilidad y pues al cristalinidad (las ensayos se efectúan sobre probetas que no son fundidas, pues comparamos nuestros resultados con 1r calentamiento), estos datos vienen para confirmar las observaciones hecha con DSC.

Efectuamos las mismas ensayos que los detallados anteriormente sobre un PLA 2002-D + el 1 % CE + el 0,5 % nanopartículas, y observamos que este PLA se comportaba casi de la misma manera que el PLA 2002-D +1% CE, pe el efecto es atenuado sin embargo por la presencia de las nanopartículas. Lo que quiere decir que el extensor de cadena afecta más el comportamiento de nuestro PLA que las nanopartículas .

Recomendaciones:

Dado los resultados que ofrece este estudio, se plantean como un via a considerar dos aspectos importantes:

- Aumento del contenido relativo de nanoparticulas hasta 2,5% respecto a la fase de PLA. Esto podría promover el aspecto mecánico y minimizar las degradaciones.
- Llevar a cabo un estudio del mezclado de los componentes en extrusión reactiva en condiciones de laboratorio de procesamiento con contenidos de Clariant entre 1% y 1.5% en peso.



AGRAIMENTS

En primer lugar quiero agradecer a mi tutor Dr. Orlando Santana por darme la oportunidad de presentar este trabajo y ampliar mis conocimientos en el mundo de los plásticos. A la directora del Centre Català del Plàstic, Dr. Ma Lluïsa MasPOCH i Ruldua, por ofrecerme todas las instalaciones y equipamiento disponible para llevar a cabo este estudio.

También a Jonathan Cailloux por el apoyo en todos los sentidos y la paciencia que han tenido durante todo este tiempo.

Y por último, a todo el personal responsable y técnico de las distintas áreas del CCP, a toda la gente que contribuyó de alguna manera durante la realización de este proyecto.



BIBLIOGRAFIA

1. Srikanth Pilla, Seong G. Kim, George K. Auer, Shaoqin Gong, Chul B. Park “*Microcellular Extrusion-Foaming of Polylactide with Chain-Extender*”, Polymer Engineering and Science –2009 C (2009) 1653-1660
2. Srikanth Pilla, Adam Kramschuster, Liqiang Yang, Junghoo Lee, Shaoqin Gong, Lih-Sheng Turng “*Microcellular injection-molding of polylactide with chain-extender*” Materials Science and Engineering C 29 (2009) 1258–1265
3. M. Villalobos, A. Awojulu, T. Greeley, G. Turco, G. Deeter, “*Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics*”, Energy 31 (2006) 3227–3234.
4. Suprakas Sinha Ray*, Masami Okamoto, “*Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*”, Progress in Polymer Science n°28, (2003) pp1539–1641.
5. Aiping Zhu, Huaxin Diao, Qianping Rong, “*Preparation and properties of polylactide-Silica Nanocomposites*”, Journal of Applied Polymer Science (2010), Vol 116, pp 2866-2873.
6. Mehdi Jonoobi, Jalaluddin Harun, Aji P. Mathew, “*Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polyactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion*”, Composites Science and technology 70 (2010), pp 1742-1747.
7. <http://popups.ulq.ac.be/Base/document.php?id=1035&format=print>
8. L.-T. Lima, R. Auras, M. Rubino “*Processing technologies for poly(lactic acid)*”, Progress in Polymer Science 33 (2008) 820–852.
9. A. Jonquière, “*Dégradation et stabilisation des polymères*”, (2008-2009) pp 37-39
10. G. Perego,* G.D. Cella, C. Bastioli, “*Effect of Molecular Weight and Crystallinity on Poly(lactic acid) Mechanical Properties*”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 59,37-43 (1996).
11. TechnicalDataSheet_2002D_pdf
12. TechnicalDataSheet_ CESA®-extend_pdf
13. TechnicalDataSheet_ Cloisite®30B _pdf



14. Zhiyuan Jia, Kunyu Zhang, Juanjuan Tan, "*Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Crosslinked Plasticized Poly(L-lactic acid)*", Journal of Applied Science, Vol 111, pp 1530-1539.
15. Pengju Pan, Weihua Kai, Bo Zhu, "*Polymorphous Crystallization and multiple Melting Behavior of Poly(L-lactic acid): Molecular Weight Dependence*", American Chemical Society, 2007.
16. K. Sungsanit, N. Kao, S.N. Bhattacharya and S. Pivsaart, "*Physical and rheological properties of plasticized linear and branched PLA*", Korea-Australia Rheology Journal, Vol 22, No. 3 (2010) pp 187-195
17. Ahmad Ismail Al-Jabareen, "*Poly(ethylene Terephthalate)/Polycarbonate Blends Prepared by Reactive Extrusion: Thermal and Mechanical Characterization*", Doctoral Thesis, Universidad Politécnica de Cataluña, 2009, p-16
18. F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O.O. Santana, M.L. MasPOCH "*Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties*", Polymer Degradation and Stability 95 (2010) 116-125
19. D.G. Baird and D. I. Collias, "*Polymer Processing: Principles and design*", John Wiley & Sons: New York (1998)
20. http://www.sukano.com/downloads/newsletter/english/11_sukano_Newsletter_English_2005.pdf
21. M.H. Hartmann (1998) in D.L. Kaplan (Ed.), "*Biopolymers from Renewable Resources*", Springer-Verlag, Berlin, 376-411

