

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACION



T E S I S

INFLUENCIA DEL TAMAÑO Y CONCENTRACION DE NANOPARTÍCULAS DE
PLATA SOBRE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS, MECÁNICAS Y
ANTIMICROBIANAS DE NANOCOMPUESTOS EXTRUIDOS A BASE DE PLLA
(POLIACIDO-L-LACTICO)

PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS EN MATERIALES

PRESENTA

HOMERO SALAS PAPAYANOPOLOS

D13071967

DIRECTOR DE TESIS

Dra. ANA B. MORALES CEPEDA

CO-DIRECTOR DE TESIS

Dr. SAUL SANCHEZ VALDEZ

"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Cd. Madero, Tamps; a 18 de Mayo de 2017

OFICIO No.: U3.091/17
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

M.A.I. HOMERO SALAS PAPAYANOPOLOS
NO. DE CONTROL D13071967
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Doctorado en Ciencias en Materiales, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
SECRETARIO:	DR. CARLOS FERNANDO CASTRO GUERRERO
VOCAL 1:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
VOCAL 2:	DR. TOMÁS LOZANO RAMÍREZ
VOCAL 3:	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
SUPLENTE:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
DIRECTOR DE TESIS:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
CO-DIRECTORA DE TESIS:	DR. SAÚL SÁNCHEZ VÁLDES

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"INFLUENCIA DEL TAMAÑO Y CONCENTRACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA SOBRE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS MECÁNICAS Y ANTIMICROBIANAS DE NANOCOMPUESTOS EXTRUIDOS A BASE DE PLLA (POLIÁCIDO-L-LACTICO)"

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

A T E N T A M E N T E

"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"®



DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
JEFA DE LA DIVISIÓN



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta

AIRT URG 'jar



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. (833) 357 48 20. e-mail: itcm@itcm.edu.mx
www.itcm.edu.mx



RESUMEN

En este trabajo de investigación, un polímero biodegradable fue reforzado con nanopartículas metálicas para la industria de empaques y alimentos. Uno de los polímeros biodegradables que hoy en día es de gran interés por la comunidad científica, debido a sus propiedades similares a polímeros commodities, es el Poli(ácido láctico) o PLA. El PLA es un polímero de propiedades similares a las del poli(etilen tereftalato), el cual al ser demasiado rígido presenta pobres propiedades mecánicas y térmicas. Rellenos en escala nanométrica suelen modificar drásticamente las propiedades conductivas, mecánicas, térmicas, ópticas, etc., al ser incorporados en matrices poliméricas debido a su alta área superficial. Es por esto que en este trabajo se elaboraron polímeros nanocompuestos con una fase continua de PLA y una fase dispersa de nanopartículas de plata (NP-Ag) variando la forma geométrica (nanoesferas y nanoprismas), y su contenido (0.01, 0.025, 0.05, 0.075 y 0.1%) añadiendo a la mezcla binaria el plastificante triacetato de glicerina (GTA, 10 ppc) por el método de fusión del polímero. Se sintetizaron nanoesferas (NE-Ag) y nanoprismas (NPr-Ag) de plata por el método de reducción química para obtener tamaños esféricos de ~20 nm de diámetro y prismas de ~60 nm de arista y espesores de ~4 nm. Se evaluaron las propiedades térmicas por análisis de calorimetría (DSC, TMDSC), mecánicas (DMA, tracción), estructurales (XRD, FTIR), morfología (SEM, microscopia óptica), de barrera (permeabilidad O₂), ópticas (UV-vis), reológicas y antibacteriales. Los nanocompuestos de PLA con NPr's-Ag presentaron inestabilidad en el tipo de forma cuando fueron procesadas por fusión a 180°C, por lo cual solo fueron discutidos resultados de formas esféricas. De acuerdo a las propiedades ópticas, NE's-Ag están presentes en la matriz de PLA de forma dispersa y con tamaños homogéneos, debido al intenso pico de resonancia plasmonica superficial (RPS) localizado a una longitud de onda de 400 nm. Las propiedades térmicas de nanocompuestos de PLA/NE's-Ag muestran un decremento en las transiciones de fase, tal como temperatura de transición vítrea (T_g), cristalización (T_c) y fusión (T_f) como efecto de una mayor movilidad de la fase amorfa en las cadenas poliméricas del PLA. La cristalinidad del PLA es incrementada como respuesta de una elevada velocidad de cristalización y nucleación de las NE's-Ag, mientras el plastificante GTA induce aún más la relajación de las cadenas poliméricas. Las propiedades mecánicas en la región vítrea y gomosa fueron aumentadas debido a un incremento en el porcentaje de la fase cristalina y la presencia de cristales más ordenados (cristales tipo α), lo cual conlleva a una mejora en las propiedades de barrera de oxígeno. Las pruebas reológicas indican una caída del peso molecular de los nanocompuestos de PLA/NE's-Ag, debido a una mayor movilidad de las cadenas poliméricas, una posible degradación térmica en el proceso de fusión o un efecto lubricante de las NE's-Ag. En conclusión, las propiedades del PLA son mejoradas, logrando un material dúctil, impermeable al O₂ y con mejores propiedades antibacteriales, el cual desde el punto de vista industrial es de gran interés.

ABSTRACT

In this manuscript, biodegradable polymers were reinforced with metallic nanoparticles for the use in food packing applications. One of the most important biodegradable polymers that nowadays is being of interest for the scientific community, due to the similar characteristics to commodity polymers, is the Poly (lactic acid) or PLA. PLA is a polymer, which is similar in properties to poly(ethylene terephthalate), however is brittle with poor thermal and mechanical properties. Usually, fillers in nanometric scale lead to drastically improve the optical, conductivity, mechanical, thermal, and so on, when they are incorporated in a polymer matrix due to the large surface area. Therefore, polymer nanocomposites were prepared using silver nanoparticles (Ag-NP's) as dispersed phase varying the shape (sphere and prism) and content (0.01, 0.025, 0.05, 0.075 and 0.1%) adding the plasticizer glycerin triacetate (GTA, 10 pph) to the binary system by melt compounding. Silver nanospheres (Ag-NE's) and nanoprisms (NPr-Ag) were synthesized by chemical reduction method to obtain spherical diameters of about ~10 nm and prisms of~ 60 nm in length and ~4 nm in thickness. PLA nanocomposites were characterized by calorimetry (DSC and TMDSC), mechanical properties by DMA and tensile test, structural by XRD and FTIR, morphology by SEM and optical microscopy, permeability by O₂ barrier, optical by UV-vis, rheological and antibacterial. PLA nanocomposites with Ag-NPr's showed particle instability in the shape by melt blending at 180 °C, for which only results from spherical shape were discussed. Optical properties showed that NE's-Ag are dispersed inside of the polymer matrix with homogenous sizes, due to the intense surface plasmonic resonance (SPR) peak at a wavelength of 400 nm. Thermal properties shows a decrease in phase transitions such as glass transition temperature (T_g), crystallization temperature (T_c) and melting temperature (T_m), which is explained as an enhanced mobility of the amorphous phase in the polymeric chains of PLA. The crystallinity of pure PLA is increased as a response of the fast crystallization promoted by the nucleant sites of NE's-Ag, meanwhile the plasticizer GTA promote even more the relaxation in the polymer chains. Mechanical properties at the glass and rubber region were enhanced due to the increase in the crystallinity and the growth of ordered α crystals, leading to improved oxygen barrier properties. Rheological tests indicate a drop in the molecular weight in PLA nanocomposites due to the increased mobility chain, a possible thermal degradation in the melt blending process or a lubricant effect of the NE's-Ag. In summary, the properties of PLA are improved achieving toughness, impermeability to O₂, which is interesting from an industrial viewpoint.

ÍNDICE	<i>Página</i>
NOMENCLATURAS	15
INTRODUCCIÓN.....	17
1. MARCO TEORICO	19
1.1. Poli (ácido láctico).....	19
1.2. Polimerización del PLA	20
1.3. Propiedades del PLA	22
1.4. Estructura química del PLA	23
1.5. Estructura semicristalina	23
1.6. Cristalización y propiedades térmicas del PLA.....	26
1.7. Degradación del PLA	33
1.8. Plastificación del PLA	35
1.8.1. Triacetato de glicerina (GTA)	36
1.9. Polímeros nanocompuestos	37
1.10. Procesado.....	40
1.11. Nanopartículas.....	42
1.11.1. Nanopartículas metálicas	44
1.11.2. Nanopartículas de plata	48
1.11.3. Toxicidad de nanopartículas de plata	49
1.12. Teorías aplicables al comportamiento del PLA.....	51
1.12.1. Teoría del volumen libre y la T_g	51
1.12.2. Estructuras amorfas y modelo de tres fases	52
1.13. Técnicas de análisis del PLA.....	53
1.13.1. Análisis térmico	53
1.13.1.1. Calorimetría DSC	54
1.13.1.2. Calorimetría diferencial de barrido modulada (TMDSC).....	62
1.13.1.3. Análisis dinámico mecánico (DMA).....	65
1.13.1.4. Reología y comportamiento viscoelástico	74
1.13.1.5. Análisis termogravimétrico (TGA)	81
1.13.2. Permeabilidad	82
2. METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN.....	85

2.1.	Materiales	85
2.2.	Síntesis de nanoesferas de Ag	86
2.3.	Síntesis de nanoprismas triangulares de Ag por reducción química	87
2.4.	Transferencia de fase agua-solvente de NE's-Ag	87
2.5.	Transferencia de fase agua solvente de NPr's-Ag	88
2.6.	Preparación del masterbatch PLA/NE's-Ag	89
2.7.	Preparación del nanocompuesto PLA/NP-Ag	89
2.8.	Preparación de probetas	91
2.9.	Caracterización de las nanopartículas de Ag	92
2.9.1.	Análisis Ultravioleta-visible (UV-vis)	92
2.9.2.	Dispersión de Luz Dinámica (DLS)	92
2.9.3.	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	93
2.9.4.	Análisis Elemental	93
2.10.	Caracterización de los nanocompuestos	94
2.10.1.	Análisis FTIR (Fourier Transformed Infrared)	94
2.10.2.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	94
2.10.3.	Análisis termogravimétrico (TGA)	95
2.10.4.	Análisis Dinámico-Mecánico (DMA)	95
2.10.5.	Difracción de rayos x (WAXD)	95
2.10.6.	Reología	95
2.10.7.	Pruebas de tracción	96
2.10.8.	Pruebas de permeabilidad O ₂	96
2.10.9.	Microscopia Óptica	96
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	97
3.1.	Caracterización de nanopartículas	97
3.1.1.	Espectrofotometría UV-vis	97
3.1.2.	Microscopia SEM	98
3.1.3.	Dispersión de Luz Dinámica (DLS)	100
3.1.4.	Análisis Elemental	101
3.2.	Caracterización de nanocompositos de PLA	101
3.2.1.	Procesabilidad (Torque)	101
3.2.2.	Propiedades ópticas	102

3.2.3.	Análisis FTIR	105
3.2.4.	Calorimetría DSC	107
3.2.4.1.	Calorimetría DSC de nanocompuestos PLA/NE-Ag.....	107
3.2.4.2.	Calorimetría DSC de nanocompuestos PLA/NPr-Ag.....	111
3.2.5.	Calorimetría TMDSC	112
3.2.5.1.	TMDSC de nanocompositos PLA/NE-Ag.....	112
3.2.5.2.	Calorimetría TMDSC de nanocompositos PLA/NPr-Ag	115
3.2.6.	Isotermas de cristalización.....	116
3.2.6.1.	Isotermas de nanocompositos PLA/NE-Ag.....	116
3.2.6.2.	Isotermas de nanocompositos PLA/NPr-Ag.....	120
3.2.7.	Análisis DMA.....	121
3.2.8.	Análisis termogravimétrico TGA	125
3.2.9.	Reología.....	127
3.2.10.	Difracción de rayos x (WAXD).....	131
3.2.11.	Propiedades tensiles.....	134
3.2.12.	Microscopia Óptica	137
3.2.13.	Microestructura por SEM de la superficie fracturada.....	139
3.2.14.	Permeabilidad O ₂	141
3.2.15.	Propiedades antibacteriales.....	143
4.	CONCLUSIONES.....	145
	REFERENCIAS	148

Índice de Figuras

Figura 1.1. Estructura general del PLA y sus dos enantioméricas formas de ácido láctico: (S) y (R) 2-acido-hidroxi-propanoico (L y D).....	20
Figura 1.2. Estereoformas del ácido láctico.....	21
Figura 1.3. Estructura cristalina de la forma α del PLLA. Proyecciones a) ac, b) bc, c) ab.	24
Figura 1.4. Esquema que representa las celdas unitarias de las estructuras α y α' [8].	25
Figura 1.5. a) Espectro IR y b) termogramas DSC (10°C/min) de formas α y α' cristalizadas, y patrones de difracción de curvas WAXD de cristales c) α y d) α' [9].	26
Figura 1.6. Termogramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de muestras amorfas de PLLA y PDLA (velocidad de calentamiento a 10°C/min) [3].....	27
Figura 1.7. Ciclos térmicos en DSC de una muestra de PLLA 200 kDa (primer calentamiento, enfriado, y segundo calentamiento a $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$) [3].	28
Figura 1.8. Módulo almacenado (E'), módulo de pérdida (E'') y $\tan \delta$ de PLA. Velocidad de calentamiento 2°C/min a 1 Hz. PDLA (izquierda) y PLLA con 55% de cristalinidad (derecha).	31
Figura 1.9. Tasa de crecimiento radial G como una función de temperatura de cristalización de diferentes muestras con distintos pesos moleculares de PLLA.	32
Figura 1.10. Esferulitas obtenidas a través de un microscopio de luz polarizada [12].	32
Figura 1.11. Proceso de degradación hidrolítica del PLA propuesta por Al-Itry y col. [13].	34
Figura 1.12. Representación esquemática de estructuras de PLA cristalizadas antes y después de la degradación hidrolítica, o de la formación de residuos cristalinos [3].	34
Figura 1.13. Estructura química del triacetato de glicerina.	36
Figura 1.14. a) vista simplificada del tamaño relativo de una cadena de polímero con $R_g = 5$ nm y partículas con diámetro $D = 1 \mu\text{m}$ a 7 % vol. de relleno cuando la distancia promedio entre el arreglo regular de partículas es de alrededor de 2 diámetros de partícula. b) el mismo arreglo para partículas de 10 nm y la distancia entre partículas es de 2 partículas del mismo diámetro [24].	40
Figura 1.15. Principales elementos que comprenden un extrusor doble husillo.	41
Figura 1.16. Tipos de configuraciones para extrusores doble husillo. a) vista longitudinal del husillo, b) vista transversal del husillo, c) husillo que no engrana, d) husillo que engrana.	41
Figura 1.17. Nano-objetos comúnmente usados para nanocompuestos y sus respectivas relaciones superficiales área-volumen [18].	43
Figura 1.18. Representación esquemática del plasmon superficial localizado correspondiente al desplazamiento de la nube electrónica <i>de una esfera metálica</i>	47

Figura 1.19. a) Espectro de absorbancia UV-vis de NP-Ag sintetizadas a diferentes valores de pH. b) fotografías de las correspondientes suspensiones coloidales. c) esquema que ilustra la morfología de las nanoestructuras observadas en función del pH. d) imágenes TEM de las nanoestructuras sintetizadas. Barra escala= 50 nm. pH= 3, 4, 5.6, 9 y 10 [41].....	47
Figura 1.20. Fuerzas repulsivas separando nanopartículas de Ag con borohidruro de sodio absorbido [43].....	48
Figura 1.21. Imagen TEM: a) nanoesferas, b) nanoprismas triangulares.	49
Figura 1.22. Reacción de nanopartículas con células: objetivos intracelulares y mecanismos nanotoxicológicos [45].	50
Figura 1.23. Un arreglo cuasi-cristalino exhibiendo vacantes, u hoyos. Los círculos representan moléculas; las flechas indican el movimiento de las moléculas.	52
Figura 1.24. Esquema de la morfología lamelar considerando el modelo de tres-fases, donde L representa la longitud total del espesor de lamela, L_c es el espesor de la fase cristalina, L_{ma} la fase amorfa móvil y L_{ra} la fase amorfa rígida [21].	53
Figura 1.25. Termograma que indica el incremento de capacidad de calor en la región vítrea (ΔC_p) por la técnica DSC.	53
Figura 1.26. Configuración principal del sensor DSC para el modelo TA Instrument Q10-Q2000 [51].	54
Figura 1.27. Determinación de la T_g por la técnica DSC (izquierda); Curvas DSC que esquematizan la altura en la T_g de un polímero amorfo y semicristalino (derecha).	58
Figura 1.28. Experimento de cristalización isotérmica a 122°C de una muestra de polímero después de ser enfriado desde 180°C a 20 °C/min (izquierda) [53] y grado de cristalización del PLA vs diferentes tiempos de templado (derecha) [6].	59
Figura 1.29. Determinación del punto de fusión (T_f) y calor de fusión (DH_f) de una muestra de polímero.	61
Figura 1.30. Curvas de fusión de una muestra de polímero a diferentes rampas de temperatura mostrando recristalización durante la fusión [51].	62
Figura 1.31. Modulación de temperatura alrededor de una velocidad de calentamiento promedio (izquierda) y determinación grafica del flujo de calor total a partir del flujo de calor modulado con la velocidad de calor subyacente (derecha) [51].....	63
Figura 1.32. Flujo de calor total, reversible y no reversible de un termograma TMDSC [51].....	65
Figura 1.33. Deformación mecánica de un cuerpo sólido. a) Tensión triaxial por elongación, b) simple deformación por corte [12].	66

Figura 1.34. Muestra bajo una carga flexible; la fuerza es aplicada en el punto central, la cual es apoyada sobre dos soportes a sus extremos [51].....	67
Figura 1.35. Ejemplo de la definición de E' y E'' . Cuando una pelota viscoelastica es dejada caer en un piso perfectamente elástico, este rebota de regreso a una altura E' (una medida de la energía almacenada elásticamente durante la colisión entre la pelota y el piso). La cantidad E'' representa la energía perdida como calor durante la colisión [12].	67
Figura 1.36. a) cuando una muestra es sujeta a un esfuerzo sinusoidal oscilatorio, este responderá en una deformación de onda similar, contribuyendo a que el material se mantenga dentro de su límite elástico. b) Cuando el material responde a la elásticamente perfecta onda aplicada, una en-fase (in-phase), almacenamiento o respuesta elástica es observada. c) mientras una respuesta viscosa es dada en fuera de fase (out-phase), pérdida o respuesta viscosa. d) Materiales viscoelásticos caen dentro de estos dos extremos como se observa en d). Para una muestra real en d), el ángulo de fase δ y la amplitud en el pico k son los valores usados para el cálculo del módulo, viscosidad, mojadura y otras propiedades [54]... 70	70
Figura 1.37. Esquema que ilustra las cinco regiones del comportamiento viscoelástico de un polímero lineal (línea continua), cristalino (línea discontinua), entrecruzado (línea punteada) [12].....	70
Figura 1.38. Efecto del peso molecular sobre el largo de la meseta gomosa [12].....	72
Figura 1.39. Cristalización de enfriamiento en una muestra de polímero causando un incremento en el módulo de almacenamiento (E') arriba de la T_g , siendo comparado el mismo efecto en un equipo DSC [54].....	73
Figura 1.40. Geometrías DMA para muestras solidas (TA Instruments) [51].....	74
Figura 1.41. Esquema que representa el concepto de escisión oxidativa.	75
Figura 1.42. Elemento bajo una deformación por cizallamiento debido a una fuerza aplicada.	76
Figura 1.43. Desplazamiento de dos partículas en un material por corte [56].....	77
Figura 1.44. Representación esquemática del experimento del flujo de un fluido colocado en un plato y cono, donde la fuerza F es perpendicular a la dirección del flujo la cual es medida como función de velocidad de rotación Ω (izquierda). Grafica obtenida de la diferencia de esfuerzo normal (N_I) versus velocidad de corte (γ) para una solución de polímero a 25°C (derecha) [55].	78
Figura 1.45. Grafica de viscosidad por corte (η) versus velocidad de corte (γ) para una solución de polímero (O) y para un líquido newtoniano (Δ) a 25°C.	78
Figura 1.46. Curvas de flujo (esfuerzo de corte vs velocidad de corte) para diferentes tipos de comportamientos de flujo.	79
Figura 1.47. Material viscoelástico: amplitudes de esfuerzo (—) y deformación (- -) vs tiempo donde δ es el ángulo de fase que define retrasos de la deformación detrás del esfuerzo.	81
Figura 1.48. Ubicación típica de termopares: a) configuración superior, b) lateral, c) inferior.	82

Figura 1.49. Mecanismos de permeación de altas (C_1) a bajas (C_2) concentraciones a través de espesores (l) de material polimérico continuo. Paso 1) sorción, 2) difusión y 3) desorción [3].	84
Figura 1.50. Esquema que ilustra el camino tortuoso en dirección perpendicular a la dirección de difusión que sigue una molécula a través de una película de polímero con relleno en forma de láminas [59].	84
Figura 2.1. Diagrama de flujo del plan de experimentos.	85
Figura 2.2. Método de preparación de las NE's-Ag. a) Balanza analítica para pesar los reactivos, b) matraz aforado de 100 ml con las disoluciones, c) vaso de precipitados de 150 ml encima de una parrilla de agitación.	87
Figura 2.3. Representación esquemática del proceso de transferencia de NE's-Ag de agua a un solvente (izquierda). Separación de fases de las NE's-Ag de un medio acuoso a solvente (derecha).	88
Figura 2.4. Transferencia de fases agua-solvente de NPR's-Ag.	88
Figura 2.5. Masterbatch de PLA/NE's-Ag preparado por el método de dilución en solvente.	89
Figura 2.6. Método de preparación de probetas. a) Parámetros utilizados en la preparación de muestras de PLLA/Ag por moldeo por compresión y b) prensa de moldeo Carver con atmósfera de nitrógeno.	91
Figura 2.7. Equipo de análisis UV-vis marca GBC modelo Cintra 303.	92
Figura 2.8. DLS Malvern Zetasizer para la medición de NP's-Ag en dispersión acuosa.	92
Figura 2.9. Microscopio SEM JEOL y rejilla de cobre recubierta con una capa de carbón (arriba).	93
Figura 2.10. Equipo de análisis elemental EDS marca Oxford.	93
Figura 3.1. Muestras sintetizadas de NE's-Ag (izquierda) y NPR's-Ag (derecha).	97
Figura 3.2. Espectros de absorción de las NP's-Ag sintetizadas: a) NE's y b) NPR's.	98
Figura 3.3. Micrografías STEM de las NE's-Ag. a) Morfología de las nanopartículas, b) histograma de la distribución de tamaño de los NE's.	99
Figura 3.4. Micrografías SEM de las NPR's-Ag. a) Morfología de las NP's con forma de prisma triangular, b) Histograma de la distribución de tamaño de los NPR's.	99
Figura 3.5. Gráficas obtenidas del análisis DLS. a) NE-Ag, b) NPR-Ag.	100
Figura 3.6. Análisis elemental (EDS) de NP's-Ag.	101
Figura 3.7. Curvas de torque de la cámara de mezclado Brabender por fusión a 180°C y 50 rpm para nanocompuestos de PLA. a) PLA/NE's-Ag y b) PLA/NE's-Ag-GTA.	102
Figura 3.8. a) Apariencia de los nanocompuestos de PLA con diferentes concentraciones de NE-Ag. b) espectro de absorción UV-vis de PLA puro y NE's-Ag dispersas en agua y PLA.	103
Figura 3.9. Evolución del espectro FTIR de nanocompuestos de PLA/NE-GTA en vista 3D con: a) región de grupo hidroxilo; b) región grupo carbonilo; c) región cristalina.	105

Figura 3.10. Espectros FTIR en la región 1000-800 cm^{-1} de muestras PLA/NE's-Ag a) sin y b) con plastificante GTA.....	107
Figura 3.11. Termogramas DSC del PLA puro y los nanocompositos PLA/NE-Ag tomados del segundo ciclo de calentamiento (10°C/min): a) sin plastificante y b) con plastificante GTA.	108
Figura 3.12. Comparación de la T_g experimental vs la teórica obtenida por la ecuación de Fox.	109
Figura 3.13. Efecto del contenido de NE's-Ag sobre las transiciones de fase de cristales $\alpha' \rightarrow \alpha$	110
Figura 3.14. Termogramas DSC del PLA puro y los nanocompositos PLA/Ag-NPr tomados del segundo ciclo de calentamiento (10°C/min).	111
Figura 3.15. Capacidad de calor total de las muestras de PLA/NE-Ag por la técnica TMDSC (3°C/min, con modulaciones a $\pm 0.75^\circ\text{C}$ cada 60 s).	113
Figura 3.16. Capacidad de calor reversible de nanocompuestos de PLA/NE-Ag a una velocidad de calentamiento de 3°C/min, amplitud modulada de $\pm 0.75^\circ\text{C}$ cada 60 segundos.	113
Figura 3.17. TMDSC reversible que muestra el análisis de la DC_p en la región de transición vítrea.	115
Figura 3.18. Capacidad de calor total y reversible de las muestras PLA con nanoprismas.	116
Figura 3.19. Termogramas DSC de isothermas de cristalización a través del tiempo de nanocompuestos de PLA a 100°C.	117
Figura 3.20. Curvas DSC durante el tratamiento isotérmico de la cristalinidad relativa vs tiempo de cristalización a 100°C. Las líneas solidas son el ajuste de curvas por el modelo de Avrami.	118
Figura 3.21. Tiempo medio de cristalización ($t_{1/2}$) vs contenido de NE's-Ag de muestras de PLA cristalizadas a 100°C.	119
Figura 3.22. Termogramas DSC de isothermas de cristalización a través del tiempo de nanocompuestos de PLA a 100°C. Flujo de calor de los nanocompuestos con respecto al tiempo de cristalización (izquierda) y cristalinidad relativa vs tiempo de cristalización, las líneas solidas muestran el ajuste de Avrami (derecha).	120
Figura 3.23. Curvas DMA del módulo de almacenamiento (E') de las muestras de PLA con diferentes concentraciones de NE's-Ag ($f = 1\text{Hz}$, 3°C/min). a) sin plastificante GTA y b) con plastificante GTA.	122
Figura 3.24. Curvas Tan δ contra temperatura en DMA de las muestras de PLA con diferentes concentraciones de NE's-Ag, ($f = 1\text{Hz}$, 3°C/min). a) sin GTA y b) con plastificante GTA.	124
Figura 3.25. Dependencia de T_g y X_c sobre el contenido de NE's-Ag en la matriz de PLA.	125
Figura 3.26. Termogramas TGA de las muestras PLA bajo una atmosfera inerte de nitrogeno. a) PLA/NE's-Ag y b) PLA/NE's-GTA.	126
Figura 3.27. Viscosidad compleja como una función del tiempo a 180°C ($f=1\text{ Hz}$).	128

Figura 3.28. Viscosidad compleja (η^*) del PLA puro y los nanocompuestos PLA/NE's-Ag GTA a 1 % de deformación. La línea solida continua corresponde al ajuste del modelo Carreau-Yasuda.....	129
Figura 3.29. Módulo de almacenamiento (G') dependiente de la frecuencia angular (ω) de las muestras de PLA puro y nanocompuestos PLA/NE's-Ag a una deformación constante de 1%.	131
Figura 3.30. Patrones de difracción XRD de las muestras de PLA puro y los nanocompuestos. a) sin y b) con plastificante GTA.....	132
Figura 3.31. Patrones de difracción XRD en la región 16° - 20° de las muestras preparadas con Ag-NE's, los cuales muestran las fases de transición cristalina α' - α . a) sin y b) con plastificante GTA.	133
Figura 3.32. Curvas esfuerzo-deformación de las muestras PLA/NE-Ag. a) sin y b) con plastificante GTA.	134
Figura 3.33. Apariencia de las muestras de PLA y nanocompositos de PLA/NE-Ag para pruebas de tensión.....	135
Figura 3.34. Resultados de las pruebas mecánicas de los nanocompuestos de PLA/NE-Ag de acuerdo a la norma ASTM. a) Modulo de Young, b) resistencia a la tensión, c) elongación a la ruptura y d) tenacidad.....	135
Figura 3.35. Micrografías de luz polarizada de muestras de PLLA/NE-Ag con recocido a 110°C : PLA-0.025NE a) 0, b) 2, c) 5 min y PLA-0.1NE d) 0, e) 2, f) 5 min.....	138
Figura 3.36. Micrografías de luz polarizada de muestras de PLLA/NE-Ag con recocido a 110°C a 63x de magnificación.....	139
Figura 3.37. Micrografías SEM de la superficie fracturada en pruebas tensiles. Muestras de PLA puro a) x160, b) x700 y PLA/NE-Ag-GTA c) x160, d) x700.....	139
Figura 3.38. Micrografías SEM. a) PLA puro a x1200 y PLA/NE-Ag-GTA a b) x1200, c) x2700, d) x6000.	140
Figura 3.39. Grafica de permeabilidad O_2 vs contenido de NE's-Ag (arriba). Esquema del modelo de tortuosidad aplicado al sistema PLA/NE-Ag-GTA.	142
Figura 3.40. Pruebas antibacteriales de muestras de PLA puro y PLA/0.1NE-Ag-GTA por el método Agar en PBS con bacterias <i>E. Coli</i>	143
Figura 3.41. Análisis antibacterial de nanocompositos de PLA utilizando la bacteria <i>E. Coli</i>	144

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Energía total requerida para producir plásticos derivados de plantas y combustibles fósiles.	20
Tabla 1.2. Diferentes catalizadores utilizados en la producción de PLA	22
Tabla 1.3. Comparación en las propiedades mecánicas del PLA con algunos termoplásticos.	22
Tabla 1.4. Propiedades de diferentes tipos de PLA.	23
Tabla 1.5. Propiedades de las diferentes estructuras cristalinas del PLA [6].	24
Tabla 1.6. Temperatura de transición vítrea (T_g) y cambios de calor específico en la T_g (ΔC_p), temperatura de fusión (T_f) y entalpías (ΔH) para diferentes pesos moleculares de muestras de PLLA.	30
Tabla 1.7. Peso molecular, parámetro de solubilidad (δ) de algunos plastificantes monoméricos y su efecto sobre el PLA [5].	36
Tabla 1.8. Principales propiedades físicas y químicas del GTA ^a	37
Tabla 1.9. Ejemplos de nanocompositos comercialmente utilizados por compañías a nivel mundial. ...	39
Tabla 1.10. Tiempo medio de secado para pellets de PLA bajo -40°C punto de rocío y un rango de flujo de aire de $0.016 \text{ m}^3/(\text{min Kg})$	42
Tabla 1.11. Condiciones de procesamiento empleados en la producción de nanocompositos PLA/Arcillas por intercalación en estado fundido.	42
Tabla 1.12. Resumen de precursores, agentes reductores y algunos polímeros estabilizantes.	45
Tabla 1.13. Parámetros Avrami para cristalización de polímeros.	60
Tabla 2.1. Materiales utilizados en la preparación de las muestras de PLA.	86
Tabla 2.2. Diseño experimental de la investigación de NCP's de PLA/NP-Ag.	90
Tabla 2.3. Procedimientos utilizados en DSC y TMDSC.	94
Tabla 3.1. Propiedades ópticas de datos experimentales obtenidos por espectroscopia UV-vis de NE's-Ag en solución y PLA.	105
Tabla 3.2. Valores del porcentaje de cristalinidad (X_c) obtenido por FTIR en muestras de PLA con NE's-Ag.	107
Tabla 3.3. Resultados DSC del PLA puro y los nanocompositos PLA/Ag-NE.	110
Tabla 3.4. Resultados DSC del PLA puro y los nanocompositos PLA/Ag-NPr.	112
Tabla 3.5. Principales propiedades terminas obtenidas por la técnica TMDSC de las muestras de PLA con nanopartículas esféricas y plastificante GTA.	114
Tabla 3.6. Principales propiedades terminas obtenidas por la técnica TMDSC de las muestras de PLA con nanopartículas prismáticas.	116
Tabla 3.7. Parámetros de cinética de cristalización isotérmica basados en la ecuación de Avrami.	119

Tabla 3.8. Parámetros de cinética de cristalización isotérmica basados en la ecuación de Avrami (Ecuación 56).....	120
Tabla 3.9. Valores DMA a diferentes temperaturas de nanocompositos de PLA/NE-Ag.....	125
Tabla 3.10. Temperaturas de degradación térmica a 5, 15 y 50% (T_5 , T_{15} , T_{50}) y temperaturas a la máxima DTG de la curva (T_{max}) a diferentes concentraciones de NE's-Ag.....	127
Tabla 3.11. Parámetros obtenidos del modelo de ajuste Carreau-Yasuda de los datos obtenidos de pruebas de reología.	130
Tabla 3.12. Resultados de los patrones de difracción de las muestras de PLA puro y nanocompuestos.	133
Tabla 3.13. Propiedades mecánicas de los nanocompositos PLA/NE-Ag con y sin plastificante GTA.	137
Tabla 3.14. Valores de permeabilidad de oxígeno de muestras de PLA y nanocompuestos de PLA a 23°C y 0% RH.	141

NOMENCLATURAS

Ag	Plata
Al ₂ O ₃	Nano-oxido de aluminio
AgNO ₃	Nitrato de plata
ASTM	American Society for Testing Materials
CIQA	Centro de Investigación en Química Aplicada
CO ₂	Dióxido de carbono
DMA	Análisis dinámico-mecánico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DSL	Dispersión de luz dinámica
DH	Doble husillo
E´	Módulo de almacenamiento
E´´	Módulo de pérdida
HIPS	Poliestireno de alto impacto
ISO	International Organization for Standardization
MMT	Montmorillonita
MWNT	Nanotubos de carbono multicapa
µm	Micrómetros
NaBH ₄	Borohidruro de Sodio
NC	Nanocomposito
NCP	Nanocompuesto
ND	Nanodiscos
NE	Nanoesferas
NFC	Nanofibras de Carbono
Nm	Nanometro
NP	Nano partícula
NP-Ag	Nano partícula de Plata
NPr	Nanoprisma
PB	Polímero Biodegradable
PC	Policarbonato
PE	Polietileno

PET	Polietilen tereftalato
PHA	Polihidroxialcanoato
PLA	Poli(ácido láctico)
PLLA	Poli(ácido-L-láctico)
POSS	Silsesquioxano oligomérico poliédrico
PP	Polipropileno
ppc	Partes por cien
Ppm	Partes por millón
PU-Acr	Poliuretano-Acrilato
Rpm	Revoluciones por minuto
TEM	Microscopia de transmisión electrónica
TGA	Análisis termo gravimétrico
TiO ₂	Dióxido de titanio
T _g	Temperatura de transición vítrea
TPO	Poliolefinas termoplásticas
UV-Vis	Ultravioleta-visible
XRD	Difracción de rayos-X

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el uso de materiales biodegradables ha sido de gran interés en la última década para la comunidad científica, ya que los polímeros derivados del petróleo contribuyen en gran medida a la creciente contaminación del medio ambiente.

El PLA (poliácido láctico) es un material polimérico obtenido del ácido láctico, el cual poco a poco comienza a ser utilizado en la industria de empaques de alimentos ya que es de fácil degradación en el medio ambiente, sobre todo en condiciones extremas. El PLA tiene propiedades similares al poli(etileno tereftalato) (PET), sin embargo presenta una pobre resistencia mecánica a la elongación e impacto, por lo que es un material muy rígido.

El área de partículas de relleno como reforzantes en escala nanométrica o nanopartículas (NP) en polímeros aún es investigado a profundidad, despertando el interés de nuevos tipos de estructuras y su comportamiento sobre los distintos materiales poliméricos. Existen distintos tipos de NP's con diferentes formas y tamaños, pero no todas han sido analizadas a profundidad. Existen diferentes métodos para producir nanocompositos, sin embargo el proceso de fusión (mezclado en estado fundido) suele ser el método más práctico, económico y reproducible. La única desventaja del proceso de extrusión al agregar partículas de relleno a la matriz polimérica es que si no se lleva a cabo un buen mezclado se obtienen aglomerados, lo que conlleva a una disminución en sus propiedades. Más allá de las cualidades de biodegradación del PLA, algunos investigadores se han centrado en añadir NP's para aumentar sus propiedades físicas, químicas y mecánicas.

Las investigaciones actuales del PLA se centran en el mejoramiento de las propiedades físicas y mecánicas del polímero, en el perfeccionamiento de los métodos para evaluar la estabilidad microbiana de los empaques hechos en base a PLA, y en estudios de legislación y compatibilidad para empaques en contacto con alimentos [1]. Usualmente las investigaciones de nanocompuestos poliméricos con NP's-Ag se centran en el efecto antibacterial de la plata [2, 3, 4, 5, 6]. Hasta el momento, no se ha abordado a profundidad el uso de NP-Ag sobre el biopolímero PLA, haciendo énfasis en el mejoramiento de las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera. Además, son escasos los estudios que se enfocan en el desempeño de nanocompuestos examinando el efecto nucleante de las nanopartículas inorgánicas en un

polímero plastificado para acelerar el proceso de cristalización. Es por estas razones, que el objetivo principal de este proyecto de investigación se centra en la evaluación del biopolímero PLA como fase continua, optimizando el contenido en peso de NP's-Ag como fase dispersa de la mezcla binaria, utilizando además un plastificante apto para el contacto en alimentos en una mezcla ternaria. Se pretende realizar un análisis a detalle de técnicas de caracterización que den respuesta a todas estas problemáticas. Este proyecto constituye una gran oportunidad para el avance de películas poliméricas para la industria de empaques y alimentos.

1. MARCO TEORICO

1.1. Poli (ácido láctico)

El aumento de la concientización ambiental y preocupación por las disposiciones de plásticos residuales ha permitido en los últimos años una creciente demanda de los consumidores de polímeros biodegradables (PB's) [7]. Un PB es definido en la norma EN ISO 472:2001 como "plástico degradable en el cual la degradación resulta en fragmentos de bajo peso molecular producidos por la acción de microorganismos de origen natural, tales como bacterias, hongos y algas.

Los PB's han tenido un incremento en su popularidad, esto debido en parte a que son producidos con recursos renovables y estos podrían ser mucho más convencionales económicamente hablando de polímeros.

El PLA (Figura 1.1) es un PB termoplástico, forma parte de los α -hidroxiácidos y su precursor es el ácido láctico; el monómero del PLA, es una molécula que existe bajo 4 formas: L, D, meso y racémica. El ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanoico $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$) fue descubierto en 1780 por el químico sueco Scheele quien lo aisló de la leche agria. Hay dos isómeros ópticos, el D(-) láctico y L(+) láctico y una mezcla racémica constituida por fracciones equimolares de las formas L(+) y D(-) (Figura 1.1). A diferencia del isómero D(-), la configuración L(+) es metabolizada por el organismo humano [1]. La obtención del PLA ocurre en 2 pasos consecutivos, la primera es la síntesis del ácido láctico y la segunda la polimerización. El PLA puede ser producido por el proceso de polimerización por condensación directamente desde su monómero básico el ácido láctico el cual es derivado de la fermentación de la azúcar de fuentes de carbohidratos tales como maíz, caña de azúcar o la tapioca. Algunos otros métodos más comerciales para obtener PLA son por polimerización por apertura de anillo catalizado por un Sn(II)-catalizador base. Ambos métodos son capaces de producir polímero concentrado de excelente calidad con alto peso molecular en gran escala. El procesado, cristalización y degradación del PLA depende sobre su estructura y composición de las cadenas poliméricas, en particular de, la relación de los isómeros presentes L o D de ácido láctico [8]. La estructura estereoquímica del PLA puede ser modificada por copolimerización de mezclas de L-láctico y

meso-, D-láctico (Figura 1.1) resultando en moléculas de alto peso molecular amorfos o semicristalinos con un punto de fusión en el rango de 130 a 185°C.

El PLA presenta características similares a las de los polímeros obtenidos del petróleo, haciendo una comparación en la cantidad de energía requerida para obtener este PB, observamos que presenta una ventaja en el consumo de energía para su producción (Tabla 1.1).

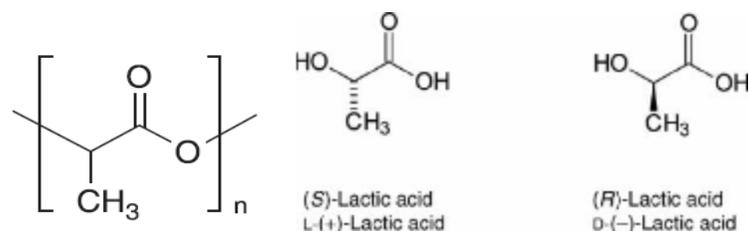


Figura 1.1. Estructura general del PLA y sus dos enantioméricas formas de ácido láctico: (S) y (R) 2-acido-hidroxiopropanoico (L y D).

Tabla 1.1. Energía total requerida para producir plásticos derivados de plantas y combustibles fósiles.

Polímero	Fuente	Energía de	Energía para la materia	Total
		procesamiento	prima	
MJ/Kg plástico				
PHA	Maíz	90	-	90
PLA	Bacteria	56	-	56
PE	Petróleo crudo	29	52	81
PET	Petróleo crudo	37	39	76
Poliamida	Petróleo crudo	93	49	142

1.2. Polimerización del PLA

La existencia de ambos grupos carboxilo y carbonilo en el ácido láctico, permite convertirlo directamente en poliéster vía reacción por poli condensación, sin embargo por este método no se logra incrementar el peso molecular suficientemente a menos que solventes orgánicos sean utilizados para la destilación azeotrópica del agua por condensación siendo los tiempos de polimerización muy largos. Otra forma de acelerar el proceso de esterificación y transesterificación es la adición de catalizadores tales como ácido bórico o sulfúrico, pero reaccionando a temperaturas mayores a 120 °C.

La manera más común de obtener PLA con alto peso molecular es a través de polimerización por apertura de anillo del ácido láctico. Diferentes compuestos metálicos, organometálicos, e inorgánicos de Zn y estaño ha sido usado como iniciadores. Sin embargo, el Tetrafenilo de estaño, Cloruro estañoso y Octato estañoso son los más efectivos. El lactido intermedio, un dímero cíclico, es formado en el primer paso cuando la condensación del agua es removida por evaporación durante la oligomerización. Acido L-láctico, D-láctico o mezclas de ambos pueden ser polimerizados a sus correspondientes oligómeros de PLA de bajos pesos moleculares, los cuales son después catalíticamente depolimerizados a través de una transesterificación interna. Tres estereoformas láctidas son posibles: L-láctido, D-láctido y meso-láctida (Figura 1.2). En el segundo paso, monómeros purificados L-lácticos, D-láctidos, DL-láctidos (mezclas de 50:50 L y D isómeros) o meso-láctidos son convertidos en su correspondiente poliéster de alto peso molecular por polimerización catalítica de apertura de anillo. Polimerización por apertura de anillo puede llevarse a cabo utilizando un catalizador, algunos son mencionados en la Tabla 1.2. Algunos experimentos han demostrado que el alcohol incrementa el rango de producción de PLA, mientras que el ácido carboxílico decrece, sin embargo el peso molecular final del PLA no es sensible al contenido de ácido carboxílico. El grado de cristalinidad es controlado por el contenido D o L de enantiomeros usados [9]

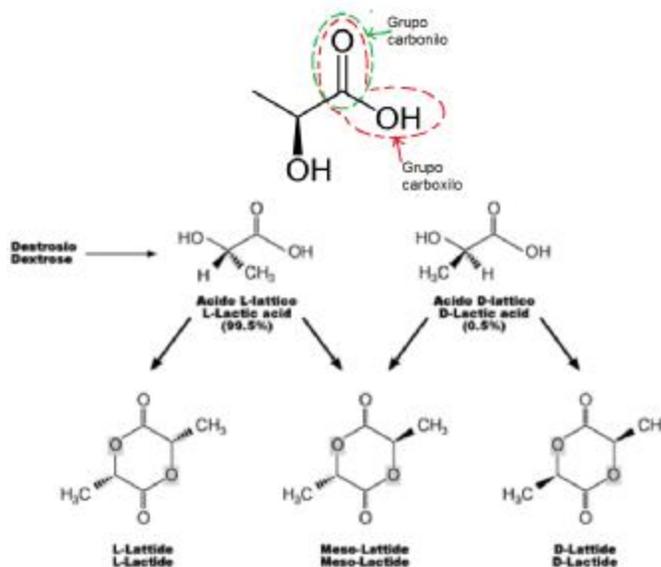


Figura 1.2. Estereoformas del ácido láctico.

Tabla 1.2. Diferentes catalizadores utilizados en la producción de PLA

polímero	catalizador	solvente	Peso molecular
PLA-L	Octato de estaño	Alcohol	$M_n=250,000$
PLA-D	Trifluorometano-estaño	etanol	-
PLA D-L	Butilmagnesio,	Eter	$M_n=<300,000$

1.3. Propiedades del PLA

El PLA presenta numerosas ventajas en comparación con otros polímeros termoplásticos, algunas de estas propiedades se comparan en la Tabla 1.3 [10]. Sin embargo el módulo de elasticidad e impacto es muy bajo debido a la rigidez que presenta.

Una forma cristalina (en su mayor parte compuesta de forma L-lactido) y de alto peso molecular (>100 000 Daltons) garantiza una reabsorción larga (aproximadamente de 1 a 2 años). Formulaciones diferentes y la adición de radicales en las cadenas, permiten controlar o modelar la velocidad de reabsorción, la Tabla 1.4 muestra algunas propiedades del PLA de acuerdo a su composición.

Tabla 1.3. Comparación en las propiedades mecánicas del PLA con algunos termoplásticos.

Propiedades	PLA	PET	PS	HIPS	PP
T_g (°C)	55	75	105	-	-10
Resistencia a la Tensión @ ruptura (MPa)	53	54	45	23	31
Módulo Tensil (GPa)	3.4	2.8	2.9	2.1	0.9
Elongación @ ruptura (%)	6	130	7	45	120
Izod con muesca IS (J/m)	13	59	27	123	27 (i-PP)
Impacto Gardner (J)	0.06	0.32	0.51	11.30	0.79
Costo (\$/Lb)	1-1.5	0.70-0.72	0.99-1	1.01-1.03	1.15-1.17

PET: polietileno tereftálico; PS: poliestireno; HIPS poliestireno de alto impacto; PP: polipropileno; i-PP: polipropileno homopolímero isotáctico; IS: resistencia al impacto.

Utilizando 100% de L-PLA, resulta un material con alto punto de fusión y alta cristalinidad, si se usa una mezcla de D y L, se obtiene un polímero amorfo con una temperatura de transición vítrea (T_g) de 60°C. Con 90% D y 10% L, se obtiene un material copolimérico, el cual puede

polimerizarse en forma orientada, con temperatura por encima de su temperatura de transición vítrea [1].

La temperatura de procesamiento está entre 60 y 125°C y depende de la proporción de D o L ácido láctico en el polímero. Sin embargo el PLA puede ser plastificado con su monómero o alternativamente con ácido láctico oligomérico y esto permite disminuir su T_g [1].

Tabla 1.4. Propiedades de diferentes tipos de PLA.

Masa Molecular (Kda)	% Cristalinidad	Viscosidad h (dl/g)	Densidad r (g/cm ³)
L-PLA 50 a 756	15 a 74	0.61 a 8.2	1.25
DL-PLA 21 a 550	0 (amorfo)	0.25 a 2.01	1.29
PLA-PGA 20 a 145	46 a 52	0.5 a 1.6	1.50 a 1.64

Kda: kilodaltons; PGA: Poli(ácido glicólico).

1.4. Estructura química del PLA

La estructura química del PLA, incluyendo la estructura de las cadenas, configuración, tacticidad, y conformación, son importantes parámetros que gobiernan las propiedades del PLA.

1.5. Estructura semicristalina

Diferentes formas cristalinas han sido reportadas para el PLA, la formación de estas depende principalmente sobre las condiciones de cristalización. El PLA puede ser cristalizado en las formas α , α' , β y γ (Tabla 1.5), las cuales depende de las condiciones de cristalización. La forma α es la más común y ocurre en el proceso de fusión del polímero. Basados en estudios en IR y WAXD, se ha reportado la ligera diferencia en la forma α' , siendo similar a la estructura α pero con menores cadenas de empaquetamiento, ocurriendo a una temperatura por debajo de 120 °C [11]. Como una consecuencia de la pérdida de empaquetamiento y desordenada estructura, los cristales α' conducen a obtener menores propiedades de módulo y barrera, y a tener alta elongación a la ruptura comparados con los cristales α . La forma α es caracterizada por dos cadenas anti paralelas en el lado-derecho 10_3 (o distorsionado 10_3) de la conformación de empaquetado de hélice en una celda unitaria ortorrómbica (o pseudoortorrómbica) (Figura 1.3). La relación de los ejes a y b es cercana a $3^{1/2}$, indicando un empaquetamiento de hélices casi hexagonal [8].

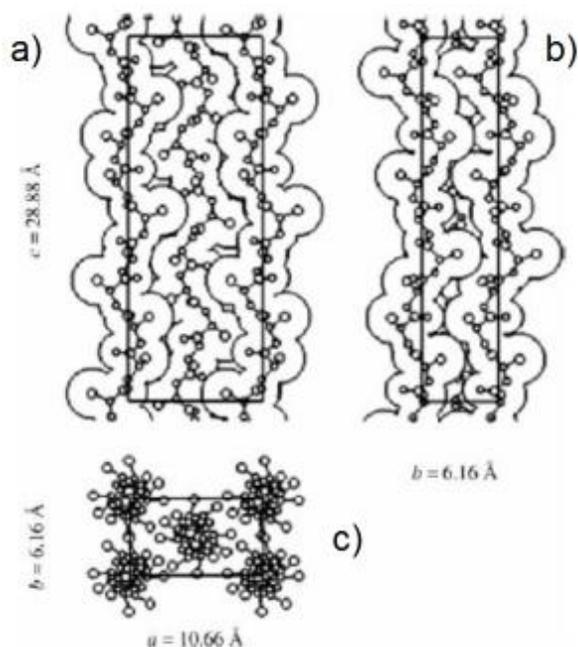


Figura 1.3. Estructura cristalina de la forma α del PLLA. Proyecciones a) ac, b) bc, c) ab.

Tabla 1.5. Propiedades de las diferentes estructuras cristalinas del PLA [11].

Tipo de cristal	Sistema cristalino	Conformación de la cadena	Parámetros de celda						ρ (g/cm ³)
			<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	α (°)	β (°)	γ (°)	
α	Pseudo-ortorrómbico	10_3 helicoidal	1.07	0.645	2.78	90	90	90	1.247
α	Ortorrómbico	10_3 helicoidal	1.05	0.61	2.88	90	90	90	1.297
β	Ortorrómbico	3_1 helicoidal	1.031	1.821	0.90	90	90	90	1.275
β	Trigonal	3_1 helicoidal	1.052	1.052	0.88	90	90	120	1.277
γ	Ortorrómbico	3_1 helicoidal	0.995	0.625	0.88	90	90	90	1.312
SC	Triclínico	3_1 helicoidal	0.916	0.916	0.870	109.2	109.2	109.8	1.274
SC	Trigonal	3_1 helicoidal	1.498	1.498	0.87	90	90	120	1.274

La forma cristalina α' ha sido descrita como cuasi-hexagonal con ordenamiento perturbado rotacional y longitudinal, similar a la fase rotatoria de cristales parafinados. Los cristales α' son formados a bajas temperaturas comparados con la fase α . Mientras que la fase β se forma a elevadas temperaturas por deformación de cristales α . Los cristales β pueden revertir a su forma α través de tratamientos térmicos, en donde algunos autores denominan como “estructura frustrada” debido a su inestabilidad [12]. Las fases cristalinas α y α' son sumamente similares

como se muestra en la Figura 1.4. Cuando es proyectado perpendicularmente al eje helicoidal, las dos fases cristalinas, cada una con una columna de radio 2.74 \AA muestra diferencias de solo 3% en el eje b y 1% en el eje a .

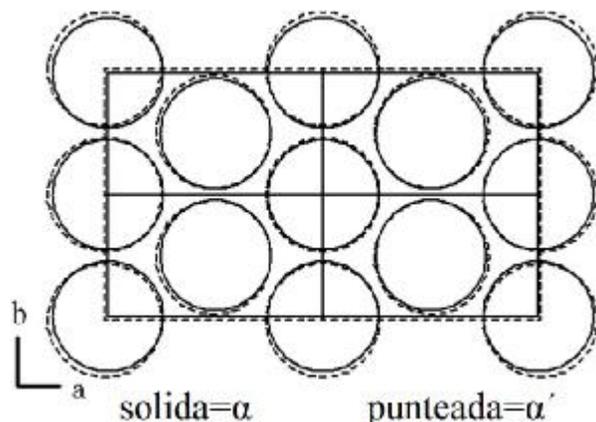


Figura 1.4. Esquema que representa las celdas unitarias de las estructuras α y α' [13].

Algunos autores tales como Kalish y col. (2011) y Chen y col. (2014) han enfocado sus esfuerzos en estudiar a fondo los tipos de cristales α y α' [13, 14]. Estos autores han establecido métodos de caracterización para analizar estos dos tipos de cristales, algunos de las técnicas utilizadas son difracción de rayos-x (XRD), calorimetría diferencial (DSC) y espectrometría infrarroja (IR), ver Figura 1.5. Por la técnica de análisis IR es fundamental para determinar la cristalinidad y las formas cristalinas el escoger las apropiadas bandas de absorbancia, las cuales no deben traslaparse con otras bandas y sean sensibles a los cambios de fase cristalina o amorfo. Por tanto, la región de estiramiento de la columna ($970-850 \text{ cm}^{-1}$) del PLLA ha sido asignada al modo estiramiento C-C acoplado con modo balanceo CH_3 , el cual es sensible a estos tipos de cristales como se observa en la Figura 1.5a.

Por la técnica DSC se han analizados los cambios en las entalpías de cristalización/fusión de las diferentes formas α y α' . En la Figura 1.5b se pueden observar las transiciones de fusión de dos muestras de PLA, una rica en cristales α y otra en cristales α' , en donde un pequeño pico exotérmico previo al de fusión es observado en la muestra con α' el cual es característico de esta fase.

XRD es una técnica muy valiosa para obtener la cuantificación de fases y ha sido ampliamente usada para calcular la cristalinidad de polímeros. Los perfiles XRD de cristales α y α' son

mostrados en la Figura 1.5c y d en donde claramente se observa la diferencia en el principal ángulo de difracción (200/110) del plano cristalino α (16.7°) y α' (16.4°).

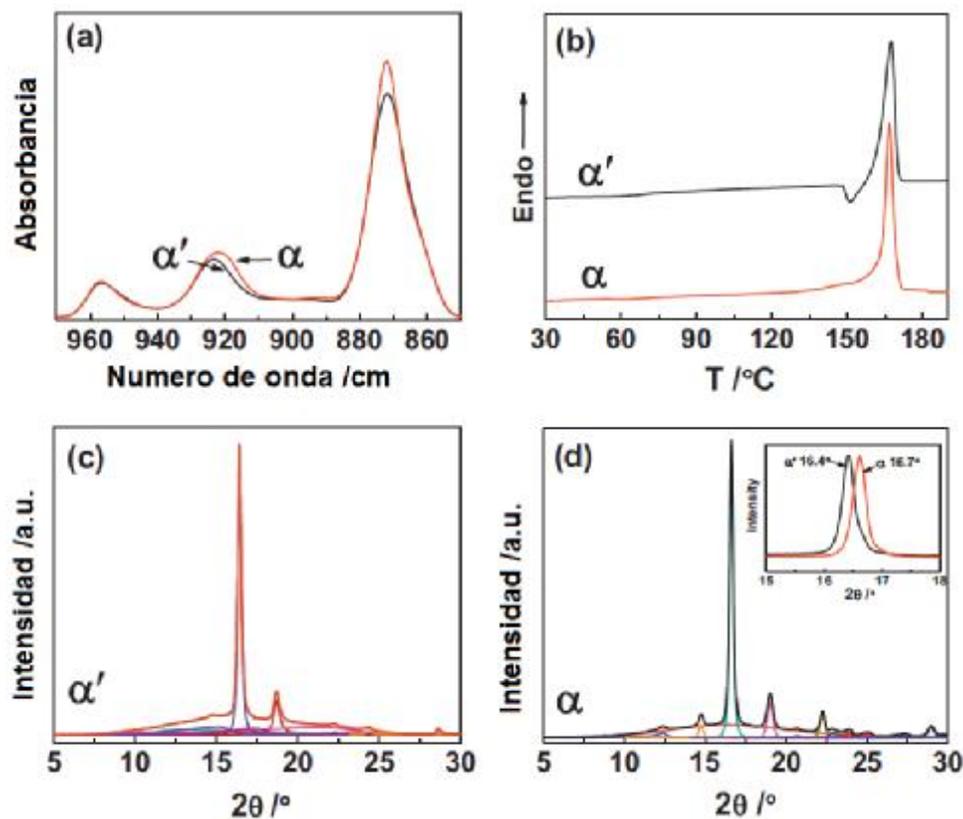


Figura 1.5. a) Espectro IR y b) termogramas DSC (10°C/min) de formas α y α' cristalizadas, y patrones de difracción de curvas WAXD de cristales c) α y d) α' [14].

1.6. Cristalización y propiedades térmicas del PLA

Las propiedades finales del PLA están fuertemente influenciadas por las condiciones de procesamiento y estas a la vez influyen en su estructura cristalina o amorfa. Muchos trabajos de investigación abordan el tema de la evaluación de las propiedades térmicas del PLA y su estructura cristalina [8, 15, 11]. El PLLA y PDLA son polímeros cristalinos debido a la pureza enantiomérica de los monómeros prístinos y la estereoregularidad de las cadenas de los polímeros. La configuración estereoquímica del PLLA es análoga a la del polipropileno isotáctico y atáctico. PLA sindiotáctico que puede ser polimerizado de un estereoselectiva polimerización de *meso*-lactido puede ser considerado como un alternante del copolímero ácido DL-láctico, análogo al polipropileno sindiotáctico [8]. El PLLA y PDLA puro tienen las mismas propiedades, temperatura de transición vítrea (T_g) entre 50 y 70°C, temperatura de fusión (T_f)

entre 170 y 190°C y cristalinidad alrededor de 35%. En el caso del PLA sindiotáctico, debido a la diferente configuración estereotáctica, bajos valores en T_g y T_f han sido obtenidos a temperaturas de 34 y 155°C, respectivamente. Cristalización, grado de cristalinidad, y propiedades térmicas del PLLA dependen del peso molecular, condiciones de polimerización, historial térmico, pureza [8]. Como se mencionó en el capítulo 2.5, el PLA presenta tres diferentes cristales en su estructura que pueden ser desarrollados dependiendo de sus condiciones de procesamiento. Por ejemplo por fusión o cristalización por enfriamiento induce la formación de estructuras α caracterizadas, mientras que la extensión o tensado e hilado por solución inducen la formación de cristales- β .

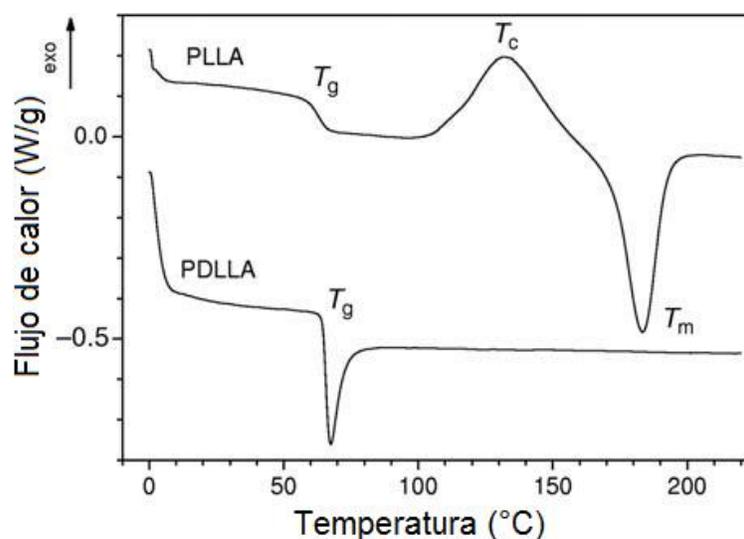


Figura 1.6. Termogramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de muestras amorfas de PLLA y PDLLA (velocidad de calentamiento a 10°C/min) [8].

La Figura 1.6, muestra un típico comportamiento de análisis DSC de dos muestras amorfas de PLA, PDLLA ($M_w = 70$ kDa) la cual es intrínsecamente amorfa y PLLA ($M_w = 200$ kDa) la cual fue recocida de un estado amorfo por rápido enfriamiento a $-100^\circ\text{C}/\text{min}$ después de ser calentada. En ambos casos la T_g es evidente y es localizada a 65°C . Por encima de la T_g , el PDLLA exhibe un pico de envejecimiento en el intervalo $65\text{-}90^\circ\text{C}$ con entalpia (ΔH) de 8 J/g, típico de envejecimiento en polímeros. Entre más tiempo de envejecimiento o la temperatura de envejecimiento es cercana a la T_g , el pico es más intenso. Por otro lado, la muestra de PLLA inicialmente es amorfa con un amplio pico de cristalización en el rango $100\text{-}160^\circ\text{C}$ centrado en 132°C con $\Delta H_f = 38$ J/g, seguido por un pico de fusión a 182°C con $\Delta H_f = 38$ J/g. Como los

valores determinados de entalpías de cristalización y fusión son iguales, el rápido recocido produce un material totalmente amorfo. La variación del calor específico (ΔC_p) en la T_g fue de 0.5 J(g K) [8].

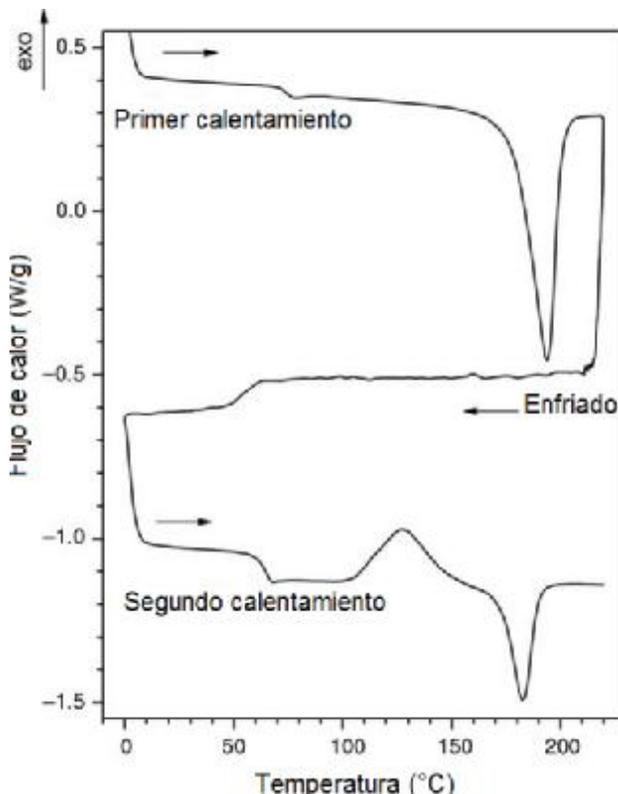


Figura 1.7. Ciclos térmicos en DSC de una muestra de PLLA 200 kDa (primer calentamiento, enfriado, y segundo calentamiento a $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$) [8].

El termograma de la Figura 1.7 muestra el comportamiento típico del PLLA con peso molecular de 200 kDa, sujeto a las siguientes tres corridas en DSC a $10^\circ\text{C}/\text{min}$: (i) calentado de 0 a 220°C , (ii) enfriado de 220 a 0°C , y finalmente (iii) calentado de 0 a 220°C . El polímero inicialmente cristalino presenta una T_g a 73°C y fusión a 192°C . Durante el enfriamiento, aparentemente no se desarrolló cristalización y la siguiente corrida térmica sobre el material inicial amorfo muestra una T_g a 64°C , cristalización a 127°C y fusión a 181°C . Ningún valor entre las curvas de la Figura 1.6 tiene diferencia en la T_c y la T_f , el cual fue bajo para el polímero enfriado lentamente debido a la formación de núcleos de cristalización durante el enfriamiento. En la Tabla 1.6 se enlistan las propiedades térmicas de muestras de PLLA a diferentes pesos moleculares, sujetos los mismos ciclos DSC presentados en la Figura 1.7.

El contenido cristalino (X) ha sido evaluado de los datos DSC de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (1.1)$$

Donde ΔH_f y ΔH_c son las entalpias de fusión y cristalización respectivamente, y ΔH_f^0 es la referencia de ΔH_f (93.6 J/g) para un PLA totalmente cristalino. Debido a las favorables condiciones de cristalización durante el proceso de polimerización, todos los productos en el primer calentamiento muestran una alta cristalinidad entre 50 y 73%, dependiendo de su peso molecular y temperatura de fusión que es proporcional a su peso molecular de acuerdo a la clásica ecuación de Flory:

$$\frac{1}{T_f} = \frac{1}{T_f^*} - \frac{2RM_0}{\Delta H_{fu}M_n} \quad (1.2)$$

Donde T_m es la temperatura de fusión, T_f^* es la temperatura de fusión de un peso molecular infinito, R es la constante de gases, ΔH_{fu} es el calor de fusión por mole de las unidades repetitivas, M_0 es el peso molecular de la unidad repetitiva y M_n es el número promedio molecular. La ecuación Flory-Fox puede también ser usada para predecir la T_g de polímeros como una función del peso molecular T_g^* , siendo la T_g a infinito M_n .

$$T_g = T_g^* - K/M_n \quad (1.3)$$

Mientras los valores de la T_g en el primer calentamiento son más altos de lo que se espera debido al alto contenido de cristalinidad (dominios cristalinos impiden la movilidad de cadenas amorfas), como también es confirmado por el bajo valor de ΔC_p en la T_g , la T_g medida durante el enfriamiento es proporcionalmente dependiente del peso molecular, de acuerdo con la Ecuación 1.3.

Como se observa en los ejemplos de la Tabla 1.6, es interesante notar que el PLLA de 30 kDa desarrollo cristalinidad, donde en otros casos la cristalización fue inhibida por el alto contenido de grupos terminales que actúan como defectos in el PLLA de 2 kDa y por la baja movilidad de las largas cadenas del PLLA de 200 kDa. Durante el segundo calentamiento todos los polímeros evidencian T_g , T_c y T_f . Los diferentes valores T_g medidos durante el enfriamiento y los siguientes

ciclos de calentamiento de PLLA amorfos, que es 39 contra 43°C para el PLLA de 2 kDa y 55 contra 64°C para el de 200 kDa, son debido el efecto de la cinética que depende sobre el peso molecular del polímero. La disminución en la T_c de PLLA (30 kDa) es atribuida a su cristalinidad antes del segundo calentamiento que actuó como un agente nucleante y promueve por tanto cristalización por encima de 53%. La desventaja de producir tantos diferentes tratamientos térmicos al PLA es que siempre causan degradación del peso molecular.

Tabla 1.6. Temperatura de transición vítrea (T_g) y cambios de calor específico en la T_g (ΔC_p), temperatura de fusión (T_f) y entalpías (ΔH) para diferentes pesos moleculares de muestras de PLLA.

(i) Primer calentamiento							
M_w (kDa)	T_g (°C)	ΔC_p (J/(g K))	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X (%)		
2	58	0.17	147	48	51		
30	79	0.06	171	68	73		
200	73	0.22	192	67	72		
(ii) Enfriado							
M_w (kDa)	T_g (°C)	ΔH_c (J/g)	T_g (°C)	ΔC_p (J/(g K))			
2	-	-	39	0.56			
30	96	121	50	0.32			
200	-	-	55	0.50			
(iii) Segundo calentamiento							
M_w (kDa)	T_g (°C)	ΔC_p (J/(g K))	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X (%)
2	43	0.54	107	9	142	9	0
30	53	0.32	97	21	174	50	31
200	64	0.51	127	25	181	26	1

La T_g es mejor evidenciada en el análisis dinámico mecánico (DMA) como se muestra en la Figura 1.8, en donde la temperatura correspondiente a los picos $\tan \delta$ o E'' son tomados como la T_g . En la gráfica DMA el aumento en la E' después de la T_g es debido a una mayor cristalinidad. La cristalinidad es importante para altas temperaturas y la amplitud del pico E'' . En pruebas DMA, la reducida movilidad de las cadenas debido a los dominios cristalinos es detectada por el cambio del pico $\tan \delta$ a temperaturas altas, esto es, el incremento de la T_g . Un aumento en los componentes elásticos del desempeño viscoelástico del polímero es evidenciado en DMA como una reducción del pico de la $\tan \delta$. Al mismo tiempo, el ancho del pico de la \tan

δ incrementa como un efecto de una mayor distribución de la movilidad de las cadenas amorfas inducidas por la formación de una interface móvil menos distribuida [8].

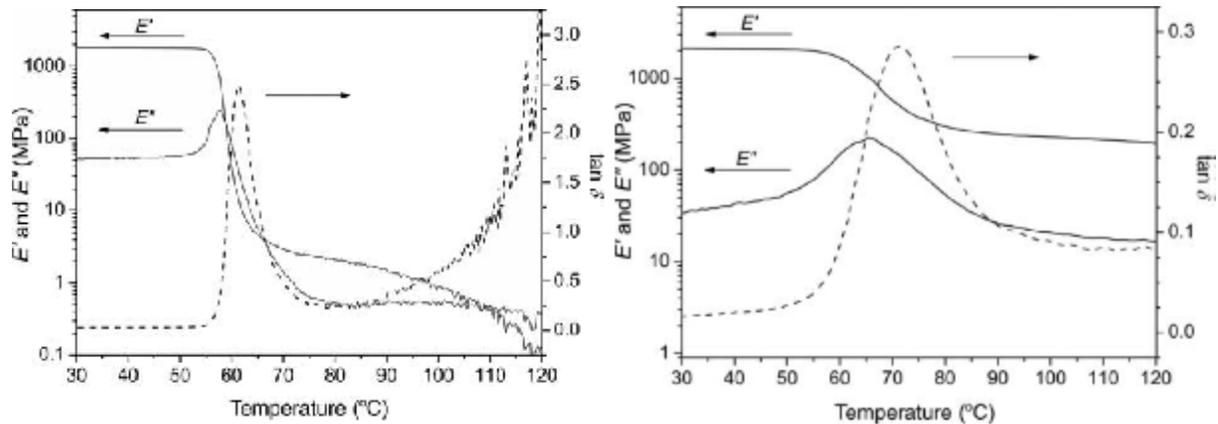


Figura 1.8. Modulo almacenad (E'), módulo de pérdida (E'') y $\tan \delta$ de PLA. Velocidad de calentamiento $2^\circ\text{C}/\text{min}$ a 1 Hz. PDLA (izquierda) y PLLA con 55% de cristalinidad (derecha).

La velocidad de crecimiento (G) de un cristal de polímero lineal con cadenas plegadas puede ser expresada con la ecuación de Hoffman [16]:

$$G = G_0 \exp \left[\frac{-u^*}{R(T_c - T_\infty)} \right] \exp \left[\frac{-K_g}{T_c \Delta T f} \right] \quad (1.4)$$

Donde K_g es una constante de nucleación, u^* es la energía de activación de las cadenas móviles en los sitios de cristalización, $\Delta T = (T_f^0 - T_c)$ es la diferencia entre la temperatura de fusión en equilibrio y la temperatura de cristalización, f es un factor igual a $2T_c/(T_f + T_c)$, R es la constante de gases, T_∞ es la temperatura a la cual todos los movimientos asociados con el flujo viscoso cesan, y G_0 es el factor frontal. Esta ecuación puede ser usada para predecir la velocidad de cristalización de una serie de polímeros a un rango amplio de temperatura.

En particular, a mayor peso molecular del PLLA menor valor de G , como es observado generalmente en polímeros (Figura 1.9).

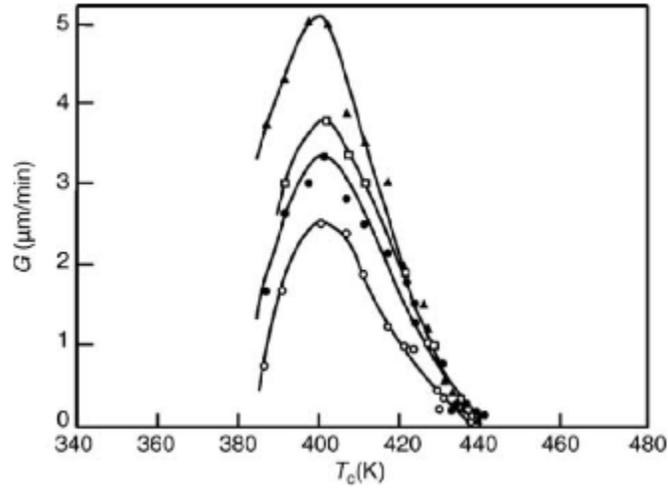


Figura 1.9. Tasa de crecimiento radial G como una función de temperatura de cristalización de diferentes muestras con distintos pesos moleculares de PLLA.

Cuando una muestra de polímero es cristalizada desde su fusión, una de las observaciones más obvias en su estructura es la formación de “esferulitas”. Como su nombre lo indica, las esferulitas son estructuras cristalinas con forma esférica (ver Figura 1.10), las cuales mantienen su forma esférica solo durante la etapa inicial de cristalización. Durante largos procesos de cristalización las esferulitas afectan a sus cristales vecinos. Durante la cristalización de la masa, los polímeros pueden formar lamelas, las cuales son transformadas en esferulitas [17].

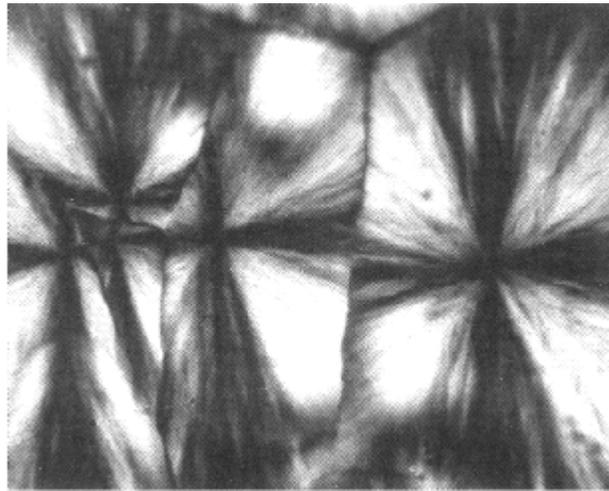
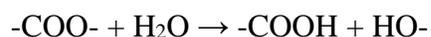


Figura 1.10. Esferulitas obtenidas a través de un microscopio de luz polarizada [17].

1.7. Degradación del PLA

Unas de las características que ha suscitado gran interés en el PLA es su capacidad de biodegradarse bajo condiciones adecuadas a diferencia del resto de los polímeros, además de obtenerse de recursos renovables. La degradación del PLA ocurre principalmente a través de la incisión de las cadenas principales o laterales de macromoléculas. De acuerdo a la literatura, la degradación de un polímero es inducida por factores diversos tales como activación térmica, hidrólisis, actividad biológica, oxidación, fotólisis o radiólisis [9].

El comportamiento, velocidad y mecanismos de degradación hidrolítica dependen de factores tales como estructuras de alto orden molecular, y factores de medio tales como temperatura, pH, y especies catalíticas (enzimas, alcalinas, etc.). El PLA y los copolímeros pertenecen a la familia de los poliésteres alifáticos y por lo tanto sus grupos éster son hidrolíticamente degradados en la presencia de agua de acuerdo a la siguiente reacción:



El PLA puede ser degradado fácilmente por encima de los 200°C a través de intercambios éster intra- e intermoleculares. Uno de los problemas de procesar el PLA utilizando su temperatura de fusión es la tendencia a la degradación térmica, la cual está relacionada al proceso de temperatura y al tiempo de residencia en el extrusor [15]. La temperatura de degradación hidrolítica (T_h) por lo tanto puede ser dividida en tres rangos: $T_h < T_g$, $T_g \leq T_h < T_m$, $T_m \leq T_g$. En el caso de poliésteres, como se mencionó anteriormente, muchos mecanismos de degradación pueden estar sucediendo durante las condiciones de procesamiento. La velocidad de los mecanismos de degradación depende de la concentración de agua, catalizadores ácido o base, morfología del polímero y temperatura [18]. En la Figura 1.11 es ilustrado el mecanismo de degradación hidrolítica propuesto por Al-Itry y col. en donde la degradación es primariamente debido a la hidrólisis de los enlaces éster, los cuales ocurren más o menos aleatoriamente a lo largo de la cadena principal del polímero, requiriendo la presencia de agua, de acuerdo a la reacción.

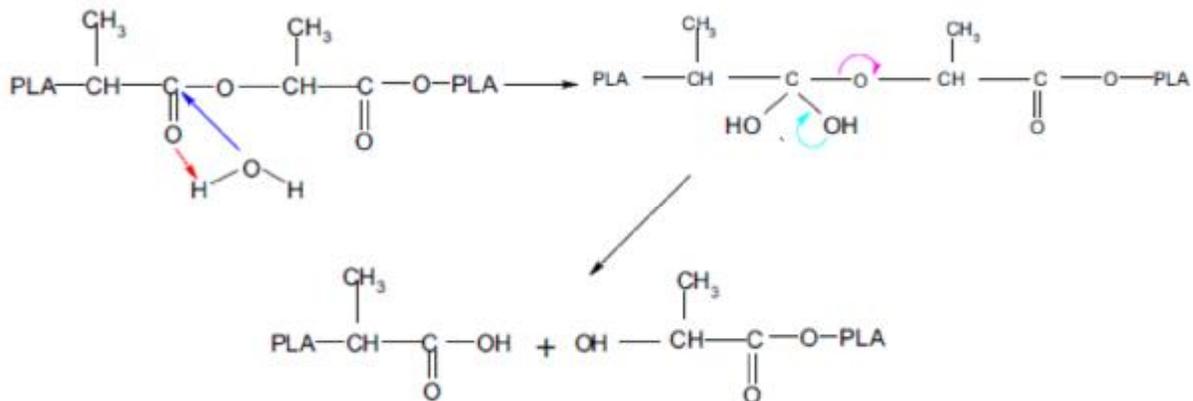


Figura 1.11. Proceso de degradación hidrolítica del PLA propuesta por Al-Itry y col. [18].

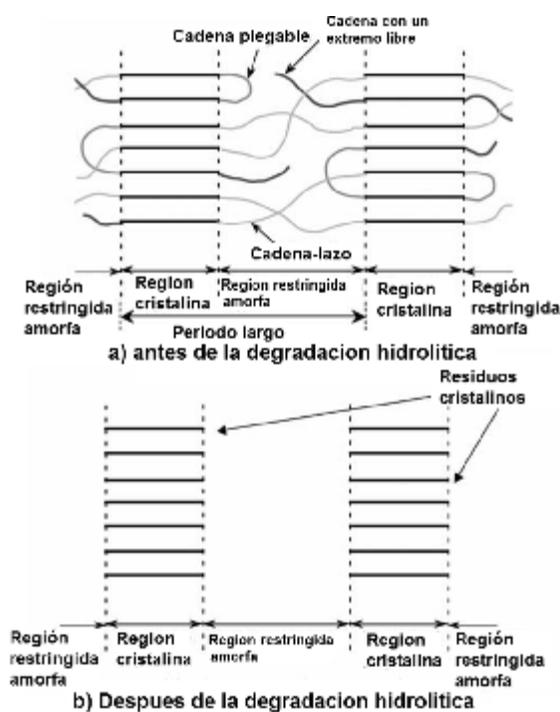


Figura 1.12. Representación esquemática de estructuras de PLA cristalizadas antes y después de la degradación hidrolítica, o de la formación de residuos cristalinos [8].

Como se mencionó en capítulos anteriores el PLA tiene suficiente longitud secuencial de sus monómeros para cristalizar, formando regiones cristalinas. Normalmente este tipo de cristalización toma lugar mediante el crecimiento de esferulitas (ensambles tridimensionales compuestos de regiones cristalinas y amorfas). Las cadenas en las regiones cristalinas son resistentes comparadas a las regiones amorfas porque el acceso de moléculas de agua a las cadenas dentro de las regiones cristalinas rígidas es restringida [8]. Este fenómeno causa una selectiva o predominantemente escisión hidrolítica de cadenas en las regiones amorfas y eliminación de

oligómeros y monómeros hidrosolubles formados por hidrólisis, lo cual da como resultado que las regiones cristalinas permanezcan las cuales son llamados “residuos cristalinos” (Figura 1.12). Es por esto que además de la ventaja de obtener buenas propiedades mecánicas en polímeros con el incremento de la cristalinidad de un polímero, también es reducida la degradación durante el proceso de termo degradación hidrolítica.

1.8. Plastificación del PLA

El PLA es un polímero vítreo que tiene pobre elongación a la ruptura (< 10%), por lo cual diferentes plastificantes biodegradables y no biodegradables han sido utilizados para disminuir la temperatura de transición vítrea, incrementar la ductilidad y mejorar la procesabilidad [19]. Estos aspectos han sido alcanzados mediante la manipulación de las siguientes propiedades de los plastificantes: peso molecular, polaridad, y grupos funcionales. La selección de plastificantes para el PLA se lleva a cabo comúnmente tomando factores tales como biodegradabilidad, miscibilidad, no-volatilidad y naturaleza no toxica del plastificante [8]. La cercanía en los parámetros de solubilidad (δ), y magnitud de interacción (X_T) entre plastificantes y PLA como un polímero anfitrión es usualmente utilizada para evaluar la miscibilidad entre estos y así proveer una referencia para la selección de un plastificante efectivo [10]. Generalmente, plastificantes de moléculas pequeñas son más eficientes que los de moléculas grandes, especialmente disminuyendo la T_g del polímero anfitrión. Estos plastificantes de bajo peso molecular incrementan la movilidad de las cadenas de PLA, lo cual conlleva a una rápida cristalización. Entre los plastificantes más utilizados en el PLA, poli (etilen glicol) (PEG) y ésteres de citrato son quizás los más investigados. Como se observa en la Tabla 1.7, mezclas de PLA son comparadas utilizando 10% de plastificante para comparar los cambios en las principales propiedades mecánicas, en donde un aumento en la elongación a la ruptura es comúnmente observado.

Plastificantes de citrato son no tóxicos y han sido aprobados para muchas aplicaciones médicas y de empaque. Basados en los parámetros de solubilidad los plastificantes de citratos son miscibles con el PLA la cual puede ser atribuida a las interacciones polares entre los grupos esterres del PLA y los plastificantes de citratos [8]. Sin embargo, una desventaja de este tipo de plastificantes es su cercanía en su punto de ebullición en la temperatura de procesamiento del PLA, existiendo una probable evaporación del plastificante durante el proceso de extrusión.

Tabla 1.7. Peso molecular, parámetro de solubilidad (δ) de algunos plastificantes monomericos y su efecto sobre el PLA [10].

Plastificante	M_w (g/mol)	ϕ (%)	δ (MPa)	T_g (C)	R.T. (MPa)	E (MPa)	ε (%)
PLA	137,000	100	-	59.1	51.7	-	7
Poli(etilen glicol) (PEG)	400	10	-	30	-	1488±39	26±5
Acetil tributil citrato (ATBC)	402	10	18.7	25.4	17.7	-	2.3
Glicerol triacetato (GTA)	218.2	10	20.1	48	38±3	760±140	8±2
Tributil citrato (TBC)	360	10	18.8	40.4	22.4	-	6.2
Trietil citrato (TEC)	276	10	19.8	42.1	28.1	-	21.3

ϕ : contenido de plastificante; R.T.: Resistencia a la tensión; E: Modulo de Young; ε : Elongación a la ruptura.

1.8.1. Triacetato de glicerina (GTA)

Triacetato de glicerina, también conocida como triacetin, es el nombre común del 1, 2, 3-triacetoxipropano ($C_9H_{14}O_6$), ver Figura 1.13. De acuerdo con la Tabla 1.8, el triacetin es una sustancia no tóxica o peligrosa, incolora e inodora de bajo peso molecular. Es un compuesto químico artificial comúnmente utilizado como aditivo de alimentos, por ejemplo como un solvente de saborizantes y para su función humectante. Es utilizado en la industria farmacéutica como un excipiente, donde lo utilizan como plastificante, humectante y solvente. Por ejemplo desde 1994 el triacetin es incluido en los filtros de cigarrillos como uno de los 599 aditivos, en este caso es utilizado como un plastificante [20].

El triacetin ha sido aprobado por la FDA (US Food and Drug Administration) como un aditivo seguro para alimentos y lo incluyo en su base de datos de acuerdo a la opinión del comité SCOGS (Select Committe On GRAS Substances) desde 1975 [21].

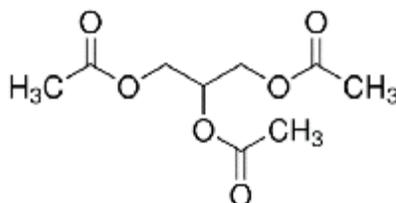


Figura 1.13. Estructura química del triacetato de glicerina.

El triacetin ha sido empleado recientemente en la investigación de polímeros, específicamente en el año 2003 se comenzó a utilizar como plastificante en PLA por Oskman y col. [22]. En su estudio, Oskman reportó un incremento en la elongación a la ruptura del PLA con fibras de lino plastificado con triacetin, mencionando que el triacetin actuaba como un compatibilizante entre el PLA y la fibra de lino [22]. En un estudio más reciente, Oskman y col. evaluaron el uso del triacetin como un medio dispersante de nanofibras durante el proceso de extrusión de nanocompuestos de PLA, mejorando la dispersión y las propiedades del material [23]. También, se han llevado a cabo pruebas de permeabilidad a gases demostrando el potencial uso del PLA y plastificantes no tóxicos de citrato en aplicaciones de empaque de alimentos.

Tabla 1.8. Principales propiedades físicas y químicas del GTA ^a.

Propiedad	Característica
No. CAS ^b	102-76-1
Aspecto	líquido, claro e incoloro
Punto de fusión	3 °C
Punto inicial de ebullición	258 °C
Peso molecular	218.2 g/mol
Densidad	1.16 g/cm ³
Área superficial polar	78,9 Å ²

^a Datos obtenidos de la ficha de datos técnica Sigma-Aldrich; ^b CAS: Chemical abstract service

1.9. Polímeros nanocompuestos

En el área de nanotecnología, nanocompuestos base matriz polimérica han generado una cantidad significativa de atención en la literatura reciente. Polímeros nanocompuestos se refiere a materiales multifase donde al menos una de sus fases constituyentes, comúnmente el nanorelleno, tiene al menos una de sus dimensiones en el rango de nanómetros (< 100 nm) [24]. La síntesis de NCP's puede lograrse utilizando diferentes métodos, los 3 más comunes son por el proceso de extrusión, polimerización *in-situ* y el método disolvente:

- **Fusión del polímero.**- es el procesamiento de los nano-rellenos en un polímero en estado fundido, se realiza de forma simultánea cuando el polímero se procesa a través de un extrusor o mezclador interno.

- **Polimerización *in-situ*.**- el relleno se añade directamente al monómero líquido durante la etapa de polimerización.
- **Método disolvente.**- El relleno se añaden a una solución de polímero utilizando disolventes tales como tolueno, cloroformo y acetonitrilo para integrar las moléculas de polímero y relleno. Dado que el uso de disolventes no es respetuoso del medio ambiente, el proceso en fundido y polimerización *in-situ* son los métodos más utilizados para la producción de NCP's [25].

Algunas de las aplicaciones más comunes de las NP's que han sido utilizadas en NCP's por compañías en sus productos se pueden visualizar en la Tabla 1.9.

Como se observa en la Tabla 1.9, polímeros nanocompuestos ofrecen la posibilidad de mejoras sustanciales en las propiedades de un material, tales como módulo de corte y volumen, resistencia a la tensión, tenacidad, resistencia a las ralladuras, propiedades ópticas, conductividad eléctrica, transporte de gases y solventes, entre muchas otras con solo pequeñas cantidades de nanopartículas dispersas en la matriz polimérica. Algunas otras importantes propiedades “macroscópicas” afectadas, cambios en la temperatura de transición vítrea (T_g) han sido reportadas en la literatura [26, 27, 28, 29], los cuales están correlacionados con cambios en diversos fenómenos de transporte, también como al comportamiento de relajación de las cadenas. Este fenómeno ha sido explicado en términos de la influencia de las interacciones fronterizas de nanopartículas sobre la dinámica de polímeros dentro de una “capa” interfacial de la superficie de las nanopartículas. En particular, las cadenas de los polímeros en contacto directo con las nanopartículas muestran una desaceleración (incremento en la T_g) o aceleración de la dinámica (disminución de la T_g) cuando las interacciones polímero-nanopartícula son atractivas o repulsivas, respectivamente. Este comportamiento también envuelve la distancia interparticular entre nanopartículas, la cual está relacionada a la concentración de las partículas uniformemente distribuidas, las cuales juegan un rol análogo en el espesor de películas delgadas en polímeros [29]. Es muy importante tener en mente el relativo tamaño de una cadena polimérica comparada al tamaño de partícula en escala micrométrica y nanométrica como se observa en la Figura 1.14. El área de interface cadena-partícula que es dramáticamente más grande en el caso de nanocompositos en comparación con microcompositos hace que los efectos aparezcan insignificantes en los microcompuestos. Es por esto que el estado de dispersión de

nanopartículas en matrices poliméricas frecuentemente tiene un gran impacto sobre las propiedades del polímero final. Adicional a las técnicas de preparación de nanocompositos descritas anteriormente, la geometría de nanopartícula tiene influencia sobre el estado de dispersión en polímeros.

Tabla 1.9. Ejemplos de nanocompositos comercialmente utilizados por compañías a nivel mundial.

Matriz polimérica	Nanopartículas	Mejora de propiedades	Aplicaciones	Compañía y/o nombre comercial
Poliamida 6	Arcilla exfoliada	Rigidez	Automotriz: cubierta de la correa de distribución	Toyota
TPO (Poliolefinas termoplásticas)	Arcilla exfoliada	Rigidez/resistencia	Estribos	General Motors
Resinas epoxicas	NTC's	Rigidez/resistencia	Raqueta de tenis	Babolat
Resinas epoxicas	NTC's	Rigidez/resistencia	Disco de Hockey	Montreal: Nitro Hybtonite®
Poliisobutileno	Arcilla exfoliada	Permeabilidad de barrido	Pelotas de tenis y futbol, llantas	InMat LLC
SBR, caucho natural, polibutadieno	Carbón negro (20-100 nm)	Resistencia al desgaste y abrasión	Llantas	Varios
Varios	MCNTC's	Conductividad eléctrica	Disipación electrostática	Hyperion
Desconocido	Plata	Antibacterial	Vendajes	Curad®
Nylon MXD6, PP	Arcilla exfoliada	Barrido	Envases de bebidas, película	Imperm®; Nanocor
Caucho SBR	No divulgada	Mejora el desempeño en llantas	Llantas	Pirelli
Caucho natural	Plata	Antibacterial	Guantes de látex	

NTC's: Nanotubos de carbono; MCNTC's: Nanotubos de carbono multicapa.

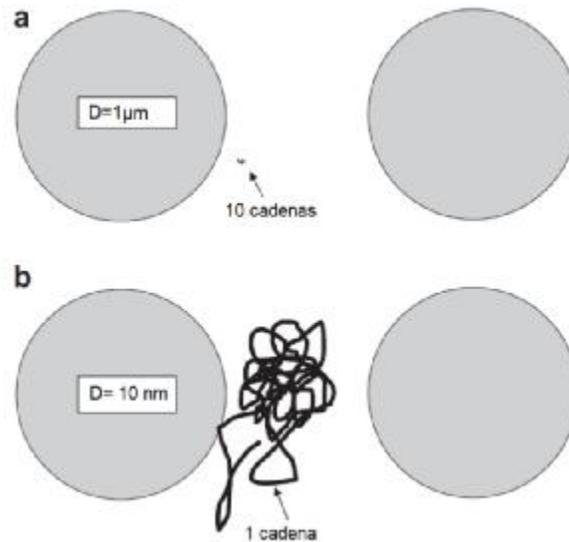


Figura 1.14. a) vista simplificada del tamaño relativo de una cadena de polímero con $R_g = 5$ nm y partículas con diámetro $D = 1 \mu\text{m}$ a 7 % vol. de relleno cuando la distancia promedio entre el arreglo regular de partículas es de alrededor de 2 diámetros de partícula. b) el mismo arreglo para partículas de 10 nm y la distancia entre partículas es de 2 partículas del mismo diámetro [30].

1.10. Procesado

El proceso de extrusión hablando específicamente de polímeros es la etapa final en el procesado de materiales plásticos, es mediante este método que se da la forma, el acabado y principalmente la elaboración de materiales compuestos. Este proceso se lleva a cabo en máquinas denominadas extrusoras. Normalmente un extrusor puede realizar seis funciones principales:

- Transporte del material sólido hacia la zona de fusión
- Fusión o plastificación del material
- Transporte o bombeo y presurización del fundido
- Mezclado
- Desgasificado
- Conformado

Es importante mencionar que no todas las funciones anteriores forman parte del proceso de extrusión, por ejemplo el desgasificado o venteo no siempre está presente en el extrusor. Más aún, el conformado no siempre puede ser definitivo. En algunas ocasiones la forma final se obtiene en un proceso secundario, ya que normalmente los extrusores se utilizan para mezclar

los componentes de formulaciones que se procesaran posteriormente, mediante técnicas de inyección, soplado o termoformado.

Los extrusores de doble husillo (Figura 1.15) ofrecen una amplia gama de posibilidades y superan en gran medida a las de un solo tornillo, entre las ventajas que presentan se incluye una buena calidad de mezclado y desgasificación, y un buen control del tiempo de residencia y de su distribución. Dentro de las variedades que ofrecen los doble husillo están el tipo de giro, ya sea contra-rotativo (lo más común ya que genera mayor fuerza de cizalla) o co-rotativo, y del grado de interpenetración del mismo (Figura 1.16).

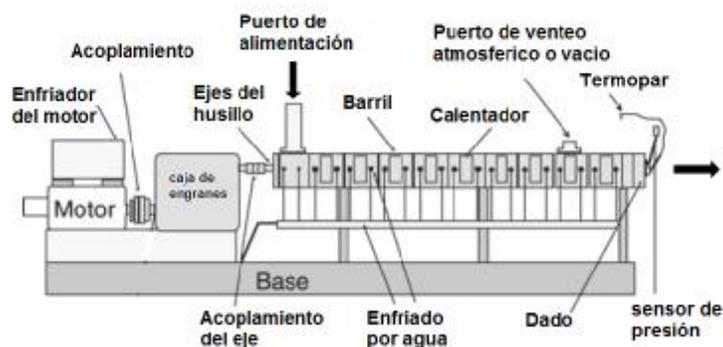


Figura 1.15. Principales elementos que comprenden un extrusor doble husillo.

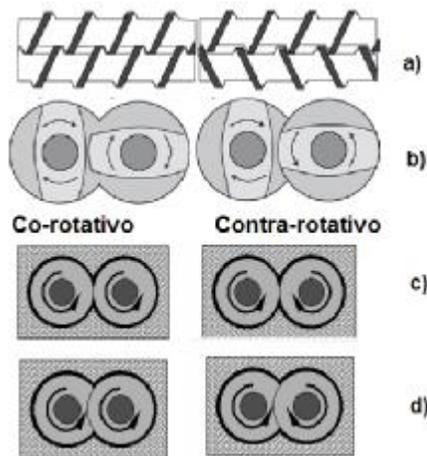


Figura 1.16. Tipos de configuraciones para extrusores doble husillo. a) vista longitudinal del husillo, b) vista transversal del husillo, c) husillo que no engrana, d) husillo que engrana.

Algunos polímeros requieren de un secado previo a la extrusión para prevenir la degradación del polímero, por ejemplo el polietileno tereftalato (PET), polibutileno tereftalato (PBT), policarbonato (PC) [31] y el poliácido láctico (PLA). De acuerdo a Lim y col., se recomienda

un rango de temperatura de 80-100°C para secar el polímero y varia el tiempo de secado con la temperatura a la cual se va a secar el PLA (Tabla 1.10) [15].

En la Tabla 1.11 se muestran diferentes condiciones y métodos de preparación por fundición de NCP's utilizando PLA como matriz polimérica y nanoarcillas como relleno, esto de acuerdo a diferentes autores que han publicado investigaciones con este polímero.

Tabla 1.10. Tiempo medio de secado para pellets de PLA bajo -40°C punto de rocío y un rango de flujo de aire de 0.016 m³/(min Kg).

Temperatura de secado (°C)	Tiempo promedio de secado (h)
Pellets amorfos	
40	4.0
Pellets cristalinos	
40	4.3
50	3.9
60	3.3
70	2.1
80	1.3
100	0.6

Tabla 1.11. Condiciones de procesamiento empleados en la producción de nanocompositos PLA/Arcillas por intercalación en estado fundido.

Equipo	Temperatura (°C)	Velocidad (rpm)	Tiempo (min)	Referencia
Extrusor doble husillo	190	-	-	[32]
Extrusor doble husillo	190	-	-	[33]
Mezclador Co-rotatorio	190	60	8	[34]
Mezclador Co-rotatorio	150	20	4	[35]

1.11. Nanopartículas

En el campo de la tecnología de polímeros, los sistemas con partículas son cada día de mayor interés científico. Las partículas de relleno son usadas en polímeros por razones tales como reducción de costos, mejorar el procesado, control de la densidad, propiedades eléctricas, como retardante de flama y para mejorar las propiedades mecánicas [36]. Existen diversos tipos de rellenos y van desde diferentes tipos de formas y tamaños desde micrómetros (μm) hasta

nanómetros (nm), este último ha sido del interés del campo científico. El desarrollo de nanocompuestos (NCP's) es considerado como un avance tecnológico significativo en la industria de los plásticos sobre los últimos años. Los NCP's se forman a partir de mezclas de materiales de relleno de tamaño nanométrico, ya sea con polímeros termoplásticos o termofijos [37]. Comparado con el polímero puro o composites convencionales (micrómetros), la presencia de nano-reforzantes en NCP's puede significativamente incrementar el modulo elástico, resistencia a la tensión, resistencia al calor y disminuye la permeabilidad de los gases y la flamabilidad [38]. Los NCPs son considerados como una familia de nanomateriales, donde un nano-objeto es dispersado dentro de una matriz o una fase. Las otras familias son principalmente materiales nanoestructurados en superficies, multicapas o volumen. Un NCP es un material sólido multifase, donde una de las fases tiene uno, dos o tres dimensiones de menos de 100 nm [39].

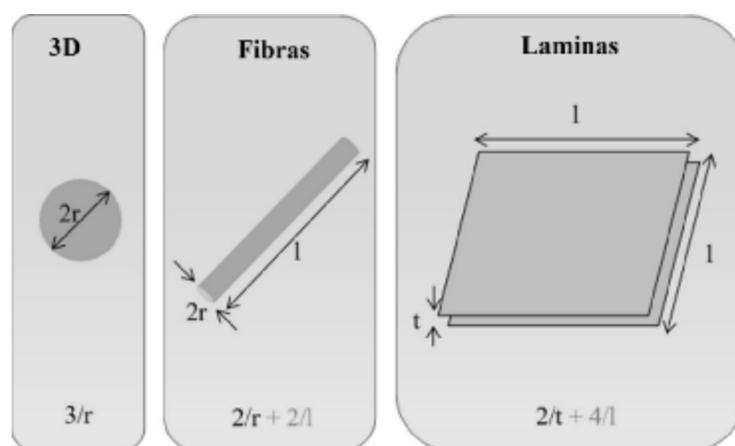


Figura 1.17. Nano-objetos comúnmente usados para nanocompuestos y sus respectivas relaciones superficiales área-volumen [24].

Los NCP's pueden ser distribuidos conforme a los nanorellenos, como se clasifican en referencia a la norma ISO TS27687:2008 (Figura 1.17):

- Nanorellenos unidimensionales.- en forma de placas, láminas y caparazón;
- Nanorellenos bidimensionales.- nanotubos y nanofibras con diámetro menor que 100 nm;
- Nanorellenos tridimensionales.- partículas isodimensionales tales como perlas de sílice nanométricas

Los NCP's de polímeros muestran un mayor desempeño en propiedades mecánicas, barrera a los gases, estabilidad térmica, retardante de flama y otras áreas. Estos son algunos de los muchos factores que afectan las propiedades de los NCPs [40]:

- Métodos de síntesis tales como la mezcla en masa fundida, mezcla en disolvente, polimerización *in-situ*, y polimerización en emulsión.
- Morfología de NCP's.
- Tipos de NP y su tratamiento superficial.
- Matriz del polímero tal como cristalinidad, peso molecular, química del polímero y si es termoplástico o termofijo.

Existen diferentes tipos de nanorellenos, tales como nanoarcillas, nano-óxidos, nanotubos de carbono, etc. y son utilizados en los polímeros como relleno en rangos de concentración en peso de 1% a 10% normalmente [41]. Dependiendo de la aplicación, el investigador debe determinar el tipo de NP necesaria para proporcionar el efecto deseado. Algunas de las NP's más comerciales y comúnmente usadas en la literatura son [40]:

- Montmorillonita Organoarcillas (MMT)
- Nanofibras de Carbono (NFC)
- Silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS®)
- Nanotubos de carbono [Multicapa (MWNT), diámetro-pequeño (SDNT) y mono-capa (SWNT)]
- Nano-óxido de aluminio (Al_2O_3)
- Nano-óxido de titanio (TiO_2)
- Nanosílice (N-sílice)
- Otros

1.11.1. Nanopartículas metálicas

Un sólido metálico se describe como un cristal de cationes rodeado de una nube formada por los electrones de valencia. En los átomos metálicos, los electrones de valencia tienen la capacidad de moverse libremente en la estructura del sólido, lo que les confiere sus propiedades eléctricas y térmicas características [42].

Existen métodos químicos y físicos para preparar nanopartículas metálicas. Algunos de los procesos más comunes en la preparación de nanopartículas metálicas son [43]:

- Proceso en solución
- Proceso sol-gel
- Precipitación química
- Síntesis Hidrotermal
- Pirolisis
- Deposición en fase vapor

Tabla 1.12. Resumen de precursores, agentes reductores y algunos polímeros estabilizantes.

<i>Precursores</i>	Formula
Cloruro de paladio	PdCl_2
Nitrato de plata	AgNO_3
Tetraoxiclurato de plata	AgClO_4
Ácido cloraurico	HAuCl_4
<i>Agentes reductores</i>	
Citrato de sodio	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5$
Carbonato de sodio	Na_2CO_3
Hidróxido de sodio	NaOH
Tetrahidroborato de sodio	NaBH_4
<i>Polímeros estabilizadores</i>	
Poli(vinil pirrolidona) PVP	
Polivinil alcohol, PVA	
Poli etilenglicol, PEG	

En la síntesis de nanopartículas metálicas o dispersiones coloidales metálicas, varios tipos de precursores, agentes reductores y otras sustancias químicas y métodos han sido usados para promover o controlar las reacciones de reducción, la inicial nucleación y el subsecuente crecimiento del núcleo [44]. En la Tabla 1.12, se enlistan los diferentes tipos de precursores, agentes reductores y polímeros estabilizadores.

Dentro del campo de NP's metálicas de relleno podemos mencionar que uno de los cambios más importantes al utilizarlos es un incremento de su conductividad térmica y eléctrica, sin

embargo un incremento en la densidad es también obtenido cuando se añaden altas concentraciones de relleno a la matriz polimérica.

Hablando específicamente de nanopartículas metálicas, no podemos pasar por alto una de sus principales propiedades, las ópticas. Cuando un gas está fuertemente ionizado, en estado de plasma, los portadores de carga libres pueden interactuar fácilmente con la radiación electromagnética de baja frecuencia oscilando en resonancia con ésta, produciéndose así un fenómeno vibratorio típico de los plasmas, conocido como “plasmón” [45]. Debido a la naturaleza característica de los metales, el interior de estos viene a ser en muchos casos y con gran aproximación un plasma sólido en el que átomos pueden ser considerados como puntos masivos con carga positiva neta mientras una “sopa de electrones libres” lo rodea. Cuando la frecuencia de radiación es menor que la frecuencia del plasmón, los electrones tienen tiempo de seguir perfectamente las oscilaciones de campo eléctrico oscilante de la radiación y la onda es reflejada totalmente. Cuando la frecuencia de la radiación es mayor que la del plasmón, las cargas son incapaces de seguir la oscilación del campo eléctrico y entonces la onda es transmitida. Los plasmones de superficie son un tipo especial de plasmones asociados a la superficie de los metales. Sus frecuencias y energía son bastante menores que los plasmones en masa y bajo ciertas condiciones pueden interactuar con la radiación electromagnética en un fenómeno conocido como resonancia de plasmón de superficie, SPR [46]. Los plasmones de superficie son especialmente útiles a los químicos puesto que su campo eléctrico oscilante amplifica mucho algunos fenómenos ópticos como por ejemplo la dispersión Raman.

Se conocen como plasmones de superficie localizados a las oscilaciones colectivas de electrones restringidos en pequeños volúmenes metálicos. Para que este fenómeno ocurra, la partícula tiene que ser mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente (ver Figura 1.18 y 1.19). El campo eléctrico oscilante de la luz incidente induce un dipolo eléctrico en la partícula desplazando a una parte de los electrones móviles deslocalizados en una dirección lejos del resto de la partícula metálica, generando así una carga neta negativa en un lado de la partícula. Como el resto de los núcleos y sus electrones internos no se han desplazado, constituyen una carga opuesta positiva (red catiónica). Esta separación de cargas actuará como una fuerza restauradora del equilibrio. En partículas pequeñas se produce un dipolo, pero en partículas grandes (a partir

de 30 nm) se produce un cuadrupolo y en general multipolos, lo que determina una situación bastante compleja (Figura 1.18).

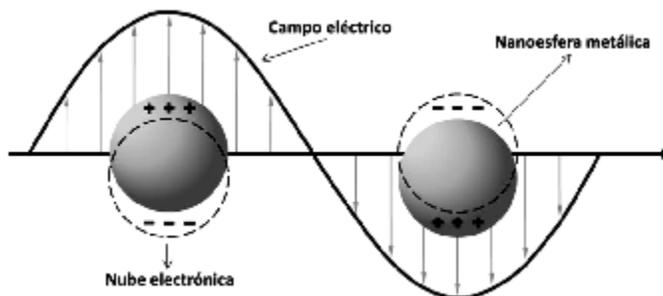


Figura 1.18. Representación esquemática del plasmón superficial localizado correspondiente al desplazamiento de la nube electrónica de una esfera metálica.

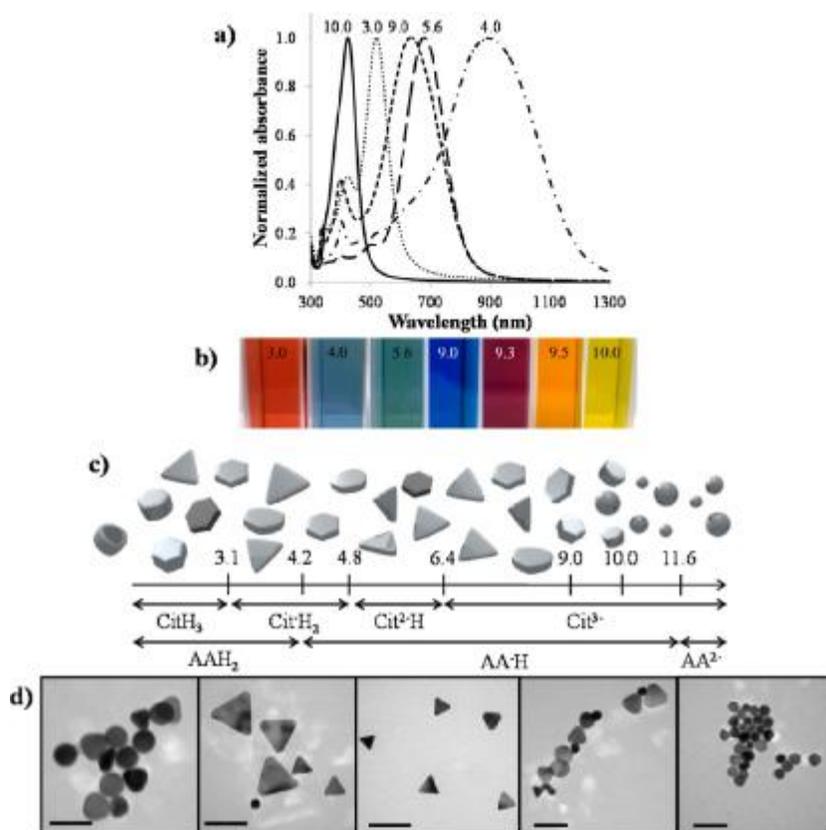
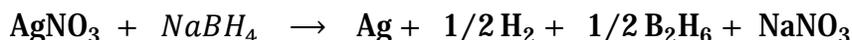


Figura 1.19. a) Espectro de absorción UV-vis de NP-Ag sintetizadas a diferentes valores de pH. b) fotografías de las correspondientes suspensiones coloidales. c) esquema que ilustra la morfología de las nanoestructuras observadas en función del pH. d) imágenes TEM de las nanoestructuras sintetizadas. Barra escala= 50 nm. pH= 3, 4, 5.6, 9 y 10 [47].

1.11.2. Nanopartículas de plata

NP's de plata (NP's-Ag) son de interés debido a las propiedades únicas (*e.g.*, tamaño y forma dependiendo de las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas) que pueden ser incorporadas dentro de aplicaciones antimicrobianas, materiales biosensitivos, compuestos de fibra, materiales criogénicos superconductores, productos cosméticos y componentes electrónicos [4].

El método más común para sintetizar nanopartículas de plata es la reducción química por agentes orgánicos o inorgánicos. El uso de agentes reductores de los iones de plata (Ag^+) conduce a la formación de plata metálica (Ag^0), la cual es seguida por una aglomeración dentro de racimos oligoméricos. Estos racimos eventualmente conducen a la formación de partículas metálicas de plata coloidal. Es muy importante utilizar agentes para estabilizar las nanopartículas durante el curso de preparación y protegerlas de la aglomeración (Figura 1.20). La reacción química entre el NaBH_4 y el AgNO_3 actuando como agente reductor de las Ag-NP's se describe de acuerdo a la siguiente ecuación [48]:



Según Solomon y col. [48], utilizando NaBH_4 como agente reductor, se obtienen NP's-Ag de 12 ± 2 nm de diámetro.

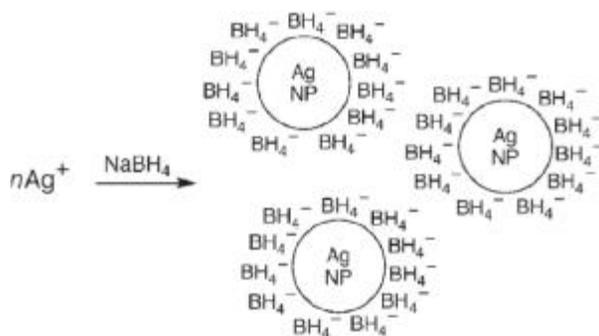


Figura 1.20. Fuerzas repulsivas separando nanopartículas de Ag con borohidruro de sodio absorbido [48].

En un estudio realizado con NP's-Ag [49], se obtuvieron nano esferas (NE) de plata con diámetro de 10 nm mediante reducción de iones de borohidruro (Figura 1.20a). Estas nanoesferas fueron transformadas en nanoprismas triangulares (NPr) con aristas de 50 a 180 nm (Figura 1.21b) mediante un proceso de fotoconversión, en el cual las nanopartículas esféricas

son dispersadas en una solución acuosa y sometidas a la radiación de una lámpara de sodio durante 48 horas (Figura 1.21b).

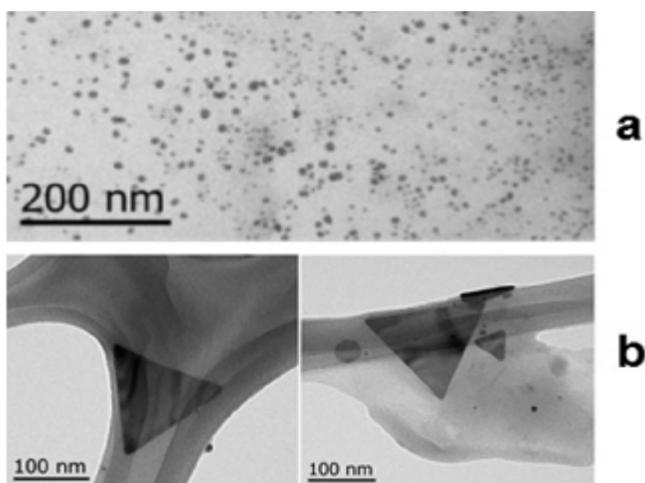


Figura 1.21. Imagen TEM: a) nanoesferas, b) nanoprismas triangulares.

1.11.3. Toxicidad de nanopartículas de plata

Un parámetro clave para evaluar la toxicidad de las sustancias son la concentración y el tiempo de exposición, lo cual es comúnmente resumido en la expresión “la dosis hace al veneno” [3]. La nanotoxicología ha emergido recientemente, después del boom de la nanotecnología, cuando varios nanomateriales habían ya sido introducidos en productos y procesos industriales. Cuando un material es dividido en piezas de material cada vez más pequeñas o nanométrica, su química superficial cambia y la reactividad química aumenta debido a su área superficial incrementada [3]. Las nanopartículas pueden ser por tanto, subcategorizadas con respecto a su ubicación en un ambiente heterogéneo como: dentro de un volumen o en la superficie de un material sólido, o alternativamente, dentro de un volumen líquido o gas. Entre estas subcategorías, nanopartículas suspendidas en líquidos y mezclados en gases necesitan más atención en la evaluación de riesgos toxicológicos debido al peligro de estas nanopartículas de escapar al aire libre [3]. En un contexto celular, las membranas (las cuales son bicapas de fosfolípidos) comparten diferentes compartimentos intracelulares que tienen funciones específicas, encapsulando la célula completa. La estabilidad de las membranas puede ser afectada por nanopartículas de forma directa (daño físico) o indirecta (oxidación) conduciendo a la muerte de células. Investigaciones han demostrado que diferentes nanomateriales pueden dañar las

membranas por varios procesos, tal y como se observa en la Figura 1.22, lo que lleva a un compromiso de la integridad de la membrana y la estabilidad, así como a la formación de nano agujeros [3].

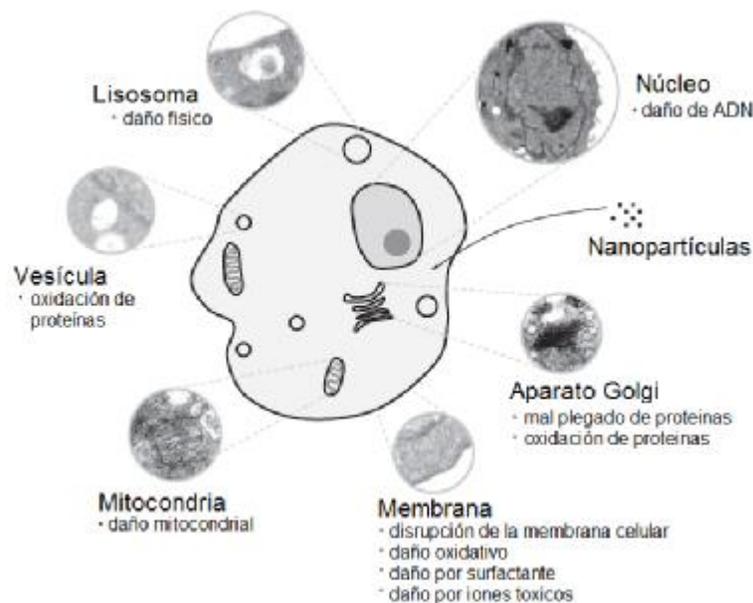


Figura 1.22. Reacción de nanopartículas con células: objetivos intracelulares y mecanismos nanotoxicológicos [3].

Los iones de plata (Ag^+) han sido conocidos por sus propiedades antibacteriales desde la época romana en la desinfección del agua potable. Las nanopartículas de plata tienen notable actividad biocida debido en parte a la liberación sostenida de Ag^+ , pero además están habilitadas por su superficie y propiedades fotocatalíticas que pueden facilitar el daño oxidativo en las células cercanas [3, 50, 6]. Por estas razones, NP's-Ag han sido incorporadas en numerosos productos textiles y recubrimientos de superficies como bactericida. Algunos autores han discutido el incremento del uso de NP's-Ag en dispositivos médicos, textil, filtros de agua, cosméticos, detergentes, celulares, etc., resultando en un incremento en la concentración de NP's-Ag descargadas en el ecosistema. Estudios han demostrado que la acumulación de NP's-Ag en varios organismos marinos produce diferentes grados de toxicidad después de periodos de exposición a diferentes concentraciones de NP's-Ag [51]. Ha sido estimado que la cantidad de NP's-Ag liberadas en ecosistemas acuáticos es actualmente del orden de 10-100 ng/l, un nivel que será probablemente excedido en la siguiente década [52]. Existe un consenso general de que las mitocondrias son un objetivo primario de los Ag^+ y son vulnerables a las "vías de transición

de permeabilidad”, caracterizada por la formación de poros proteináceos en las membranas mitocondriales. En las mitocondrias del hígado de rata, este aumento de la permeabilidad resulta en una hinchazón mitocondrial, el metabolismo aberrante y, finalmente, la apoptosis celular (Figura 1.22). Se ha informado que el nivel de efecto adverso observado más bajo para Ag⁺ en células de mamífero está en el intervalo de 222 a 362 mg Ag/kg-día [53]

Otro parámetro que afecta la toxicidad de las NP's-Ag es su tamaño, por ejemplo NP's-Ag de tamaños menores de 5 nm pueden pasivamente penetrar las paredes celulares y membranas, mientras tamaños grandes de NP's-Ag son generalmente internalizados por mecanismos endosómicos.

1.12. Teorías aplicables al comportamiento del PLA

1.12.1. Teoría del volumen libre y la T_g

La teoría del volumen libre menciona que movimientos moleculares en un material en estado de masa depende de la presencia de hoyos, o lugares donde hay vacantes o vacíos. Cuando una molécula se mueve dentro de un hueco, el hueco cambiara de lugar con la molécula como se ilustra en la Figura 1.23. A pesar de que el esquema de la Figura 1.23 sugiere moléculas pequeñas, un modelo similar puede ser construido para el movimiento de las cadenas de los polímeros, siendo la principal diferencia que más de un hueco podría ser requerido para estar en la misma localidad, como segmentos cooperativos para moverse de su posición actual a un sitio adyacente. Por lo tanto, un volumen crítico de vacíos debería estar antes primero de que los segmentos brinquen de un lado a otro [17]. Un punto importante a notar es que el movimiento molecular no tomara lugar sin la presencia de vacíos. Estos vacíos colectivos son llamados volumen libre.

En 1950 Fox y Flory estudiaron la T_g y el volumen libre del poliestireno como una función del peso molecular y el tiempo de relajación [54]. Ellos encontraron que el volumen libre específico v_f puede ser expresado por encima de su T_g como:

$$v_f = K + (\alpha_R - \alpha_G)T \quad (1.5)$$

Donde K fue relacionado al volumen libre a 0°K, α_R y α_G representan los coeficientes de expansión cubica (volumen) en los estados vítreos y gomosos respectivamente.

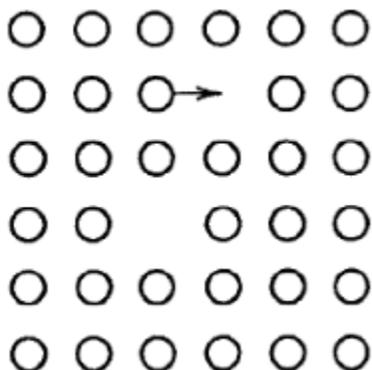


Figura 1.23. Un arreglo cuasi-cristalino exhibiendo vacantes, u hoyos. Los círculos representan moléculas; las flechas indican el movimiento de las moléculas.

1.12.2. Estructuras amorfas y modelo de tres fases

La estructura semicristalina del PLA ha sido ampliamente investigada, la cual consiste de una fase amorfa y una fase cristalina. Un modelo de tres fases ha sido propuesto por algunos autores para explicar la parte de la fase amorfa afectada, la cual es llamada fracción rígida amorfa (FRA), el cual fue introducido como concepto inicialmente por Wunderlich [55, 27, 56]. Esta fracción puede ser fácilmente caracterizada por análisis térmico.

El esquema de la Figura 1.24 muestra el arreglo de las tres fases donde su espesor puede ser obtenido por difracción de rayos X en ángulo bajo [55] combinado con la técnica DSC [57]. La T_g por DSC aparece como el salto de señal en la capacidad de calor, en este caso es obtenida en la señal de flujo de calor reversible (o capacidad de calor reversible). El incremento de capacidad de calor en la región vítrea (ΔC_p) es comúnmente utilizado para explicar el modelo de tres fases [55]. Así, es posible calcular la fracción de fase amorfa móvil mediante el incremento de la capacidad calorífica en la región vítrea tal y como se muestra en la Figura 1.25. Una vez obtenida la fracción móvil amorfa, es posible calcular la fracción rígida amorfa restando el valor móvil amorfo y cristalino de la región amorfa rígida.

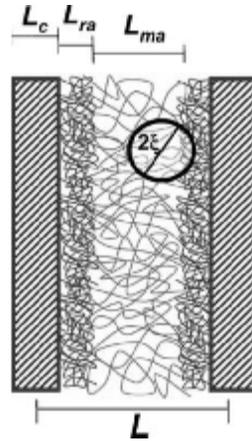


Figura 1.24. Esquema de la morfología lamelar considerando el modelo de tres-fases, donde L representa la longitud total del espesor de lamela, L_c es el espesor de la fase cristalina, L_{ma} la fase amorfa móvil y L_{ra} la fase amorfa rígida [27].

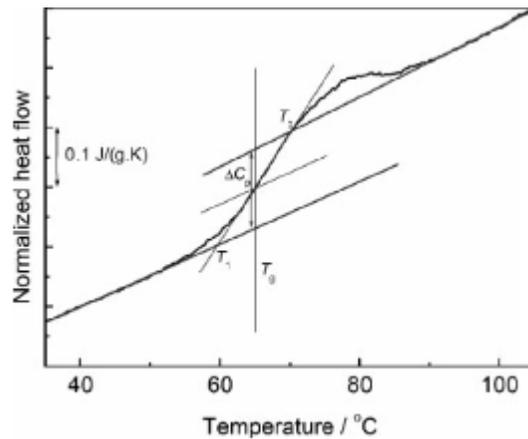


Figura 1.25. Termograma que indica el incremento de capacidad de calor en la región vítrea (ΔC_p) por la técnica DSC.

1.13. Técnicas de análisis del PLA

1.13.1. Análisis térmico

Un análisis térmico de un polímero comprende el uso de técnicas para medir las propiedades cuando es aplicada temperatura. Lo cual muchas veces es programada variando algunos factores medibles tales como temperatura, tiempo, atmosfera [58]. Algunas de las técnicas más comúnmente utilizadas se encuentran:

- Análisis térmico diferencial (DTA)
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

- Análisis termo gravimétrico (TGA)
- Análisis dinámico mecánico (DMA)
- Análisis dieléctrico (DEA)

1.13.1.1. Calorimetría DSC

Calorimetría diferencial de barrido o DSC por sus siglas en inglés (differential scanning calorimetry) ha sido una técnica altamente popular y exitosa por más de cuatro décadas (1963) para estudiar los cambios (transiciones) en estructuras para un amplio rango de materiales [59, 60]. Es una técnica rápida y fácil de preparar en muestras sólidas, líquidas, polvos, películas y fibras de cualquier forma que son encapsuladas en metal y colocadas dentro de una temperatura y atmosfera controlada. De acuerdo a la norma ASTM standard E473 es una técnica en la cual una diferencia en la velocidad de flujo de calor de una substancia y una referencia son medidas en función de la temperatura.

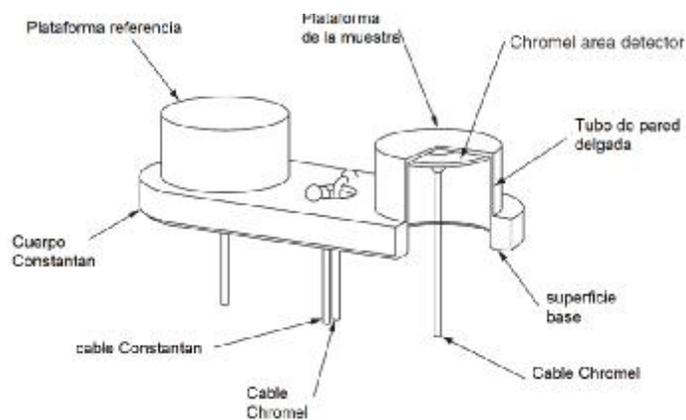


Figura 1.26. Configuración principal del sensor DSC para el modelo TA Instrument Q10-Q2000 [60].

Existen diferentes configuraciones de equipos DSC (dependiendo de la marca), sin embargo todos cuentan con una configuración base la cual varía en sus componentes detectores. Uno de los más utilizados en la investigación es el de la marca TA Instruments de la serie Q el cual cuenta con una celda de calor termoeléctrica hecha de constantan (una aleación cobre/níquel) como se observa en la Figura 1.26. La muestra y referencia son situadas encima de las plataformas. Los sensores de termopares de temperatura con forma de disco de cromo/constantan y cromo/alumel.

Algunos de los términos más comunes utilizados en la técnica DSC y que son importantes para comprender dicha técnica se describen a continuación [60]:

- **Flujo de calor.**- definido como un proceso en el cual dos sistemas termodinámicos intercambian energía, el cual continúa hasta que la temperatura de los dos sistemas se igualan (comúnmente se llama “equilibrio térmico”).
- **Calor latente.**-es la cantidad de calor absorbida o emitida por un material durante una transición de fase (aunque la temperatura del material no cambie durante la transición), aunque también se le llama “transición de calor”.
- **Entalpia (H).**- En termodinámica, la energía interna (U) es usada como una función de estado para caracterizar el sistema a volumen constante. Pero en la mayoría de los procesos reales, especialmente para polímeros, toma lugar una presión constante, ya que sólidos y líquidos (el único estado físico de los polímeros) son virtualmente incompresibles. Así, Gibbs introdujo a nueva función de estado (a presión constante), entalpia H :

$$H = U + pV \quad (1.6)$$

Donde p es presión y V volumen. Así, entalpia como una nueva función de estado es similar a energía interna, conteniendo una corrección para el volumen de trabajo. Sin embargo, el cambio de volumen con temperatura para sólidos y líquidos es pequeño. Por lo tanto:

$$dH = dU + dpV \quad (1.7)$$

y

$$\Delta H = Q \quad (1.8)$$

Por lo tanto, el incremento de entalpias del sistema en equilibrio es idéntico al calor añadido al sistema. En DSC los cambios en entalpias son calculados de la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia. En procesos endotérmicos (procesos con absorción de energía, como fusión o evaporación) la entalpia se incrementa, mientras que procesos exotérmicos (condensación y cristalización) decrece.

- **Entropía.**- es la función de caracterización de estado desordenado del sistema.
- **Capacidad de calor.**- una función importante de estado en DSC es la capacidad de calor a presión constante (C_p) y volumen constante (C_v) que indica cuanto calor es necesario

para incrementar la temperatura de la muestra 1°C. la capacidad de calor de una unidad de masa de un material es llamada *capacidad de calor específico*. Así, se tiene que la capacidad de calor a volumen constante:

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v \quad (1.9)$$

Capacidad de calor a presión constante:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p \quad (1.10)$$

La técnica DSC siempre determina C_p , porque es imposible mantener la muestra a volumen constante cuando hay cambios de temperatura. Pero cuando es necesario, C_v puede ser calculado de C_p usando la siguiente relación:

$$C_v - C_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.11)$$

- **Velocidad de calentamiento.**- es el parámetro más importante al momento de correr las muestras en el DSC, ya que expresa que tan rápido es calentada la muestra. El cual tiene mucha influencia en la forma de la curva final, dependiendo cual es el objetivo del análisis.
- **Velocidad de enfriado.**- es otro importante parámetro, especialmente en polímeros, ya que resultados finales de cristalinidad del polímero serán influenciados por este parámetro; ya que a velocidades de enfriamiento rápidos el polímero puede ser templado.

Transiciones de fase en polímeros por DSC

Cuando un sistema cambia de una fase a otra como resultado de cambio de temperatura y/o presión es llamado transición de fase. Así, puntos de fusión, evaporación, sublimación, transiciones cristal-cristal, cristalización, condensación y deposición (sublimación) son transiciones de *primer-orden*. Algunos ejemplos de transiciones de fase de *segundo-orden* son las varias sub transiciones en el punto de transición vítrea.

Algunas de las principales características que pueden ser analizadas por medio de la técnica DSC y que sirven como parámetro de referencia se encuentran las transiciones de primer orden, las cuales son detalladas para su comprensión:

Temperatura de transición vítrea (T_g)

La temperatura en la cual el estado gomoso o fundido cambia a uno vítreo es llamada *temperatura de transición vítrea* (T_g). Es bien conocido que el “vidrio” es un material no cristalino, mecánicamente sólido y rígido. Mientras, en el estado fundido, uno de los mayores tipos de movimiento es en gran medida de traslación y en el estado vítreo el movimiento de los segmentos es principalmente vibracional. Así, por encima de la T_g el material es fundido o gomoso mientras que por debajo de la T_g es sumamente rígido. Este parámetro es de suma importancia en polímeros desde una práctica perspectiva, ya que determina la temperatura máxima en la cual un polímero puede ser utilizado y la temperatura mínima a la cual puede ser procesado [60]. Los valores arrojados por la T_g dependen de la movilidad de las cadenas del polímero; Polímeros que poseen mayor movilidad de las cadenas tienen una baja T_g , mientras que una restricción en su movilidad incrementa la T_g , usualmente la T_g se reporta como la temperatura a la altura media del incremento de capacidad de calor ($1/2 DC_p$), tal y como se observa en la Figura 1.27 De acuerdo al modelo de dos fases, polímeros semicristalinos están compuestos de una región cristalina y una amorfa. La razón para el decremento de DC_p en la T_g es debido a que la cristalinidad del polímero incrementara, mientras que la cantidad de fracción amorfa decrece. Por lo tanto, si el modelo de dos fases es válido, tenemos que:

$$\frac{\Delta C_{p,sc}}{\Delta C_{p,am}} + \alpha = 1 \quad (1.12)$$

Donde $DC_{p,sc}$ es el incremento de la capacidad de calor en la T_g de una muestra semicristalina, $DC_{p,am}$ es el incremento de la capacidad de calor en la T_g para el polímero totalmente amorfo y α es la cristalinidad calculada del calor de fusión de la muestra y de un polímero 100% cristalino (dividendo el calor de fusión de la muestra por la muestra 100% cristalina).

Cuando un polímero forma una sola fase se dice que miscible, cuando en una mezcla hay atracción entre los grupos en dos o más cadenas poliméricas. La técnica DSC es la más utilizada para determinar la miscibilidad por medio de mediciones en la T_g , en donde una sola T_g en la curva DSC es indicativo de buena miscibilidad, mientras que en un sistema no miscible aparecerán dos T_g [60]. Algunas ecuaciones han sido propuestas para calcular la T_g de mezclas de polímeros miscibles. La primera de estas ecuaciones fue la de Fox (1956) [61]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{m_1}{T_{g1}} + \frac{m_2}{T_{g2}} \quad (1.13)$$

Donde m_1 y m_2 son las fracciones de masa de los componentes, T_{g1} y T_{g2} son las temperaturas de transición vítrea de los componentes puros y T_g es la temperatura de transición vítrea de la mezcla miscible.

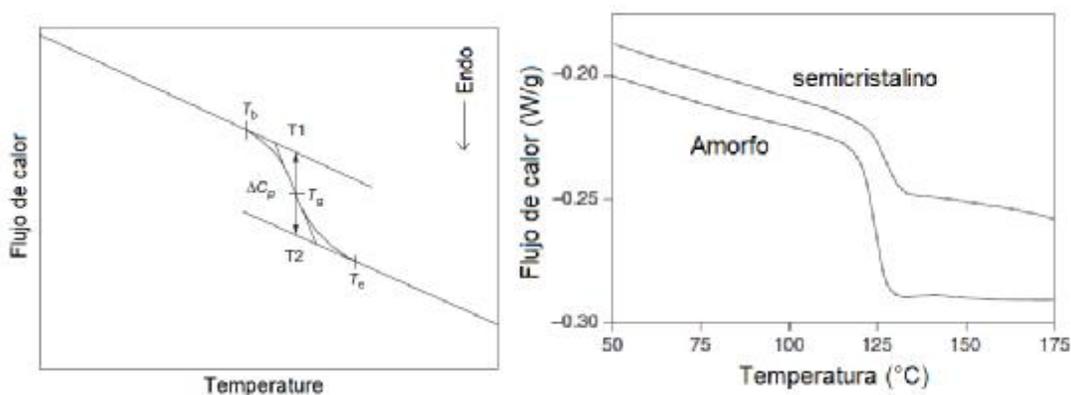


Figura 1.27. Determinación de la T_g por la técnica DSC (izquierda); Curvas DSC que esquematizan la altura en la T_g de un polímero amorfo y semicristalino (derecha).

Temperatura de cristalización (T_c)

Es un proceso térmico de transición de primer orden en el cual un material es transformado de un estado amorfo a cristalino ya sea en solución o fundido. El proceso de cristalización de macromoléculas es diferente de materiales de bajo peso molecular, ya que en polímeros de alto peso molecular el proceso es más lento debido a la poca movilidad en las cadenas, por lo tanto en un proceso no-isotérmico este puede tomar lugar en un amplio rango de temperaturas. Usualmente la cristalización de un polímero ocurre en el proceso de fusión el cual es llamado cristalización por fusión, en el cual la formación de cristales ocurre en el polímero fundido. Este tipo de cristalización de polímeros puede ser dividido de la siguiente manera:

Cristalización isotérmica.- Este proceso de cristalización de polímeros ocurre a una temperatura constante.

Cristalización no-isotérmica.- Es el proceso en el cual el polímero es fundido y la cristalización ocurre durante el enfriamiento a una velocidad constante, es un caso especial el cual es llamado cristalización de enfriado (*cold crystallization*). Este término describe el proceso de

cristalización de un polímero que ha sido templado desde el estado amorfo por enfriado extremadamente rápido del polímero fundido. El proceso de cristalización de enfriado ocurre por encima de la T_g y puede ser isotérmico o no isotérmico.

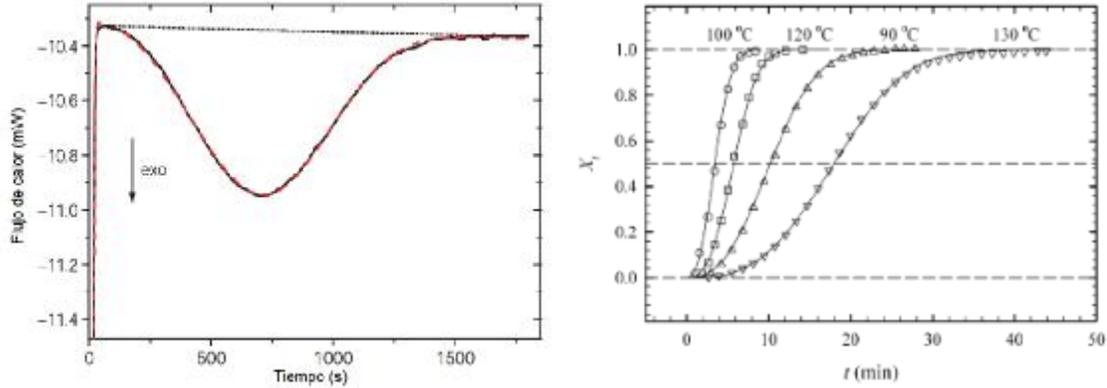


Figura 1.28. Experimento de cristalización isotérmica a 122°C de una muestra de polímero después de ser enfriado desde 180°C a 20 °C/min (izquierda) [62] y grado de cristalización del PLA vs diferentes tiempos de templado (derecha) [11].

En un experimento de cristalización en DSC la muestra es fundida y calentada más allá del punto de fusión para completar de borrar cualquier historial térmico. Este paso es necesario cuando la meta es la caracterización del polímero por sí mismo. Después de calentar la muestra y esperar de 2-10 minutos para equilibrar la temperatura y cualquier región ordenada es destruida, la temperatura es rápidamente disminuida a la temperatura de cristalización isotérmica (T_c), donde esta será mantenida hasta que el proceso es completado. Un buen indicativo de que el proceso de cristalización ha terminado es cuando se visualiza una línea base horizontal estable, como se aprecia en la Figura 1.28. Los datos del flujo de calor son convertidos en una fracción relativa de cristalinidad como se observa en la Figura 26 donde una muestra de PLLA ha sido cristalizada a diferentes temperaturas. Una vez que es obtenida esta curva puede ser ajustada con el modelo de Avrami:

$$X_t = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (1.14)$$

Donde k es una constante cinética y n es el exponente Avrami. El exponente Avrami contiene información sobre el tipo de nucleación y se encuentra típicamente entre 2 y 4 para cristalización de polímeros y es asociado al mecanismo de nucleación (homogéneo vs heterogéneo y

simultáneo vs esporádico), dimensionalidad de crecimiento del cristal y mecanismo de crecimiento. La cantidad k es sustituida por Z comúnmente por algunos autores.

Tabla 1.13. Parámetros Avrami para cristalización de polímeros.

	Mecanismo de cristalización	Constantes Avrami		Restricciones
		Z	n	
Esferas	Esporádico	$2/3 \pi g^3 l$	4	3 dimensiones
	Simultaneo	$4/3 \pi g^3 L$	3	3 dimensiones
Discos	Esporádico	$\pi/3 g^2 l d$	3	2 dimensiones
	Simultaneo	$\pi g^3 L d$	2	2 dimensiones
Barras	Esporádico	$\pi/4 g l d^2$	2	1 dimensiones
	Simultaneo	$1/2 \pi g L d^2$	1	1 dimensiones

Para comparar la velocidad de cristalización de materiales, es conveniente reportar el tiempo medio de cristalización ($t_{1/2}$) definido como el tiempo requerido para alcanzar la mitad de la cristalinidad final ($X_t=0.5$), la cual es reportada en función de la temperatura [11].

Punto de fusión (T_m) y calor de fusión (DH_f)

El *punto de fusión* (T_m) es la temperatura en la cual un sólido cristalino cambia a un líquido isotrópico. En polímeros semicristalinos es frecuentemente determinado como el último y más alto punto de temperatura de fusión endotérmico, debido a que es la temperatura en la cual los más perfectos cristales se funden (ver Figura 1.29) [60]. El punto de fusión es una transición con un incremento del desorden del sistema el cual es acompañado de un incremento en la entropía. La entropía en el punto de fusión incrementa con el largo de las cadenas de las macromoléculas. Por lo tanto, es un evento endotérmico y se observa como un pico hacia arriba en el termograma DSC (ver Figura 1.29).

El *calor de fusión* (DH_f) es la cantidad de calor que ha sido suministrada a 1g de sustancia para cambiar de un sólido cristalino a un líquido isotrópico la muestra. Así, el calor de fusión de un polímero 100% cristalino o algunas veces llamado calor de fusión en equilibrio (ΔH_f^0), es el calor de fusión de los cristales de un polímero en equilibrio en el punto de fusión.

El calor de fusión de una muestra de polímero puede ser usado para determinar la fracción de masa cristalina (X) utilizando la Ecuación (1).

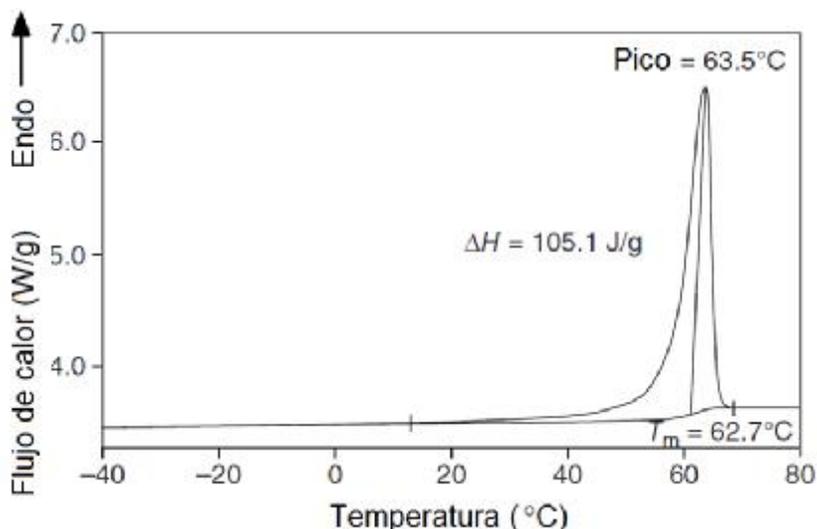


Figura 1.29. Determinación del punto de fusión (T_f) y calor de fusión (ΔH_f) de una muestra de polímero.

El proceso llevado a cabo en una muestra de polímero a diferentes rampas de calentamiento tendrá mucha influencia sobre la curva de fusión, las cuales difieren debido a la dependencia del tiempo del proceso durante el calentamiento. Por lo tanto deben tomarse en cuenta tres fenómenos que ocurren en este proceso dependiente del tiempo, los cuales son:

- **Reorganización de cristales.**- Este es un fenómeno de perfección de cristales durante la fusión, donde los cristales originales de la muestra continúan mejorando durante la fusión sin una aparente transición cristal \rightarrow fusión \rightarrow cristal. Una característica de este fenómeno es la disminución del punto de fusión de la muestra con el incremento de la velocidad de calentamiento debido a que el tiempo del proceso de reordenamiento es menor. Por lo tanto, rampas de calentamiento altas deberán ser aplicadas si es que se quieren observar los cristales originales de la muestra. El equipo DSC con temperatura modulada (TMDSC) es de gran ayuda en la identificación de la reorganización, debido a la función no-reversible que puede contener mucha información de este proceso.
- **Recristalización durante la fusión.**- en este caso, por lo menos dos picos son observados, con un pico exotérmico entre ellos, ya que es un proceso dependiente del tiempo de fusión (ver Figura 1.30). Así, cambiando la rampa de calentamiento se puede alterar la forma de la curva de fusión.
- **Supercalentamiento.**- existe un fenómeno en análisis térmico de polímeros que causa la elevación del punto de fusión con el incremento de la rampa de calentamiento, lo cual

es lo contrario al decremento del punto de fusión debido a la reorganización. Este fenómeno es llamado “supercalentamiento”, el cual podría ocurrir porque a rampas altas de calentamiento el calor es suministrado a la muestra más rápido que la fusión de los cristales.

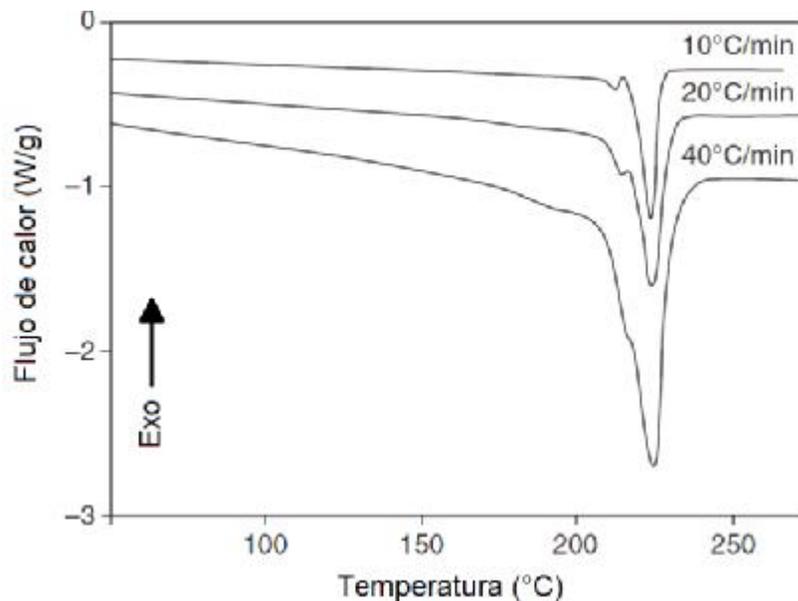


Figura 1.30. Curvas de fusión de una muestra de polímero a diferentes rampas de temperatura mostrando recristalización durante la fusión [60].

1.13.1.2. Calorimetría diferencial de barrido modulada (TMDSC)

La introducción de la técnica temperatura-modulada DSC (TMDSC) en 1992 posibilitó un análisis directo del calor latente reversible si son tomados los cuidados suficientes en el método de instrumentación y análisis de datos, el cual permite una mayor precisión en comparación con el método estándar DSC. Este tipo de experimentación envuelve la aplicación de una perturbación sinusoidal a la programación de calentamiento lineal de un convencional DSC (ver Figura 1.31). Este es combinado con un procedimiento matemático diseñado para deconvolucionar (i.e. desenredar) diferentes tipos de contribuciones al flujo de calor. El procedimiento de deconvolución puede ser fácilmente comprendido en términos de una simple ecuación [60]:

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(t, T) \quad (1.15)$$

Donde dQ/dt es la velocidad del calor de flujo, C_p es la capacidad de calor, T es la temperatura, t es el tiempo y $f(t, T)$ es igual a la función de tiempo y temperatura que gobierna la respuesta asociada con la transformación física o química.

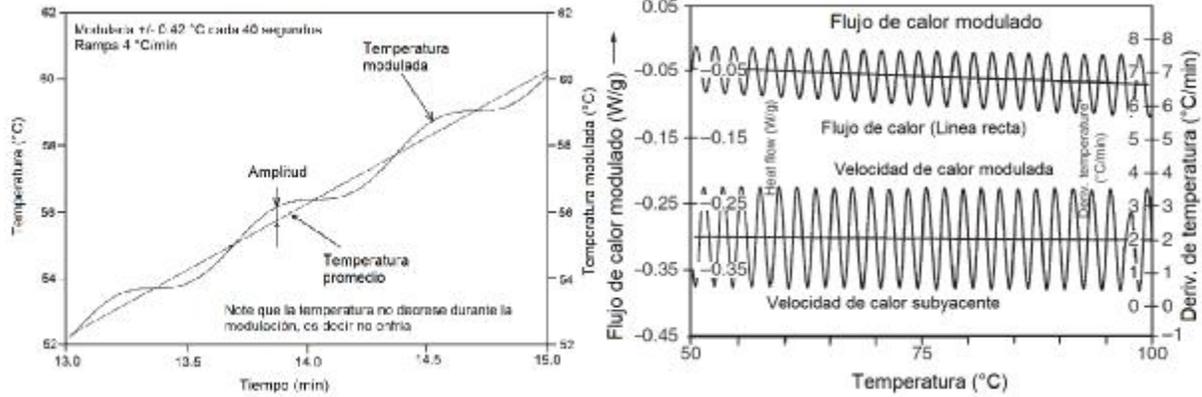


Figura 1.31. Modulación de temperatura alrededor de una velocidad de calentamiento promedio (izquierda) y determinación grafica del flujo de calor total a partir del flujo de calor modulado con la velocidad de calor subyacente (derecha) [60].

Un experimento TMDSC no solo genera el flujo de calor total (el cual es la suma de todos los componentes), el cual es similar al flujo de calor obtenido por DSC, sino que también separa el flujo de calor total en sus componentes reversible y no reversible (ver Figura 1.31). En la región reversible existen eventos que responden directamente a los cambios en la velocidad de la rampa, los cuales son reversibles en el tiempo y temperatura en la cual son observados. En otras palabras, transiciones que son suficientemente rápidas para ser reversibles en la escala de tiempo de la modulación contribuirán a esta señal (Un ejemplo de esto es la T_g). Aquellos eventos que no responden a cambios en la velocidad de la rampa serán observados en el flujo de calor no reversible (por ejemplo la entalpia de relajación o pico histéresis en la T_g , cristalización de enfriamiento, evaporación y reacciones químicas que incluyen descomposición y curado).

La técnica TMDSC es de suma importancia, comparada con DSC, debido a su habilidad para resolver transiciones traslapadas que ocurren en muchos polímeros, por ejemplo la T_g algunas veces coincide con un numero de procesos, haciéndola difícil de analizar (Figura 1.32).

El flujo de calor reversible es calculado de la capacidad de calor reversible, el cual es la capacidad de calor de la muestra en la ausencia de cualquier transición o reacción. La capacidad de calor de la muestra puede ser calculada del flujo de calor total y de la amplitud del flujo de

calor modulado y la temperatura. En el DSC convencional la capacidad de calor puede ser calculada usando la siguiente ecuación:

$$C_p = K \times \frac{\text{flujo de calor (muestra)} - \text{flujo de calor (referencia vacía)}}{\text{velocidad de la rampa}} \quad (1.16)$$

Donde K ($C_{p, rev}$) es la calibración constante para la capacidad de calor reversible, la cual si no es ajustada podría ser la calibración constante DSC.

$$C_{p, rev} = K \times \frac{\text{amplitud del flujo de calor}}{\text{amplitud de la velocidad de calentamiento}} \quad (1.17)$$

En otras palabras, la diferencia de flujo de calor es remplazada por la amplitud de flujo de calor, y la velocidad de rampa es remplazada por la amplitud de la velocidad de calentamiento. Así, multiplicando por la velocidad de calentamiento, podemos obtener el flujo de calor:

$$FCR = -C_{p, rev} \times VCS \quad (1.18)$$

Donde FCR es el flujo de calor reversible, VCS es la velocidad de calor subyacente y $C_{p, rev}$ es la capacidad de calor reversible.

El flujo de calor no reversible puede ser calculado de la diferencia entre el flujo total de calor y el flujo de calor reversible:

$$FCN = FCT - FCR \quad (1.19)$$

Donde FCN es el flujo de calor no reversible. Como se mencionó anteriormente, la T_g puede ser separada dentro de los componentes reversible y no reversible. Cuando esto ocurre, la T_g del flujo de calor reversible será siempre mayor que la T_g determinada del Flujo de calor total.

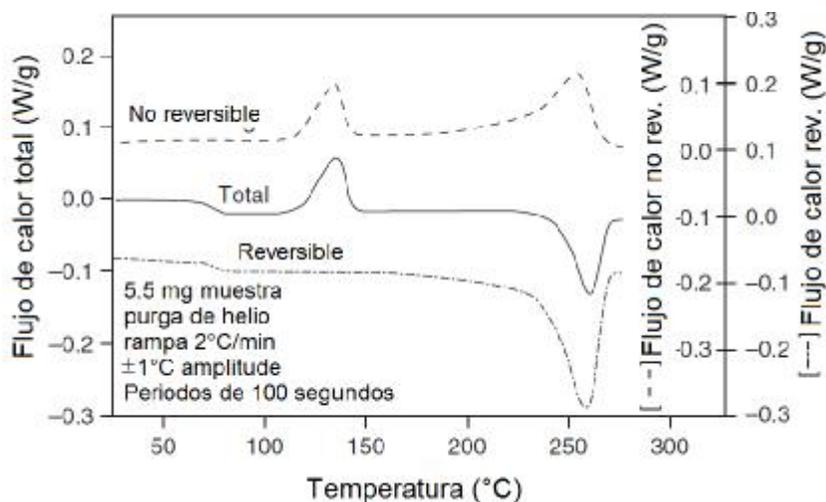


Figura 1.32. Flujo de calor total, reversible y no reversible de un termograma TMDSC [60].

1.13.1.3. Análisis dinámico mecánico (DMA)

Los polímeros son materiales viscoelásticos, los cuales su desempeño mecánico exhiben características de sólidos y líquidos. De los diferentes métodos para caracterización de propiedades viscoelásticas, las técnicas dinámicas mecánicas son de las más populares ya que se adaptan muy bien a este tipo de materiales [60]. El análisis dinámico mecánico es capaz de detectar las siguientes características:

1. Temperatura de transición vítrea
2. Transiciones secundarias
3. Cristalinidad
4. Separación de fases (mezclas de polímeros, copolímeros, aleaciones de polímeros)
5. Polímeros compuestos
6. Envejecimiento (físico o químico)
7. Curado
8. Orientación
9. Efecto de aditivos (plastificantes, humedad)

A bajas temperaturas todos los polímeros amorfos son rígidos y vítreos, el cual es llamado el estado vítreo. En el calentamiento, los polímeros se suavizan en un rango de temperaturas conocido como la región de transición vítreo-gomosa. Algunos de los conceptos clave a entender en el análisis DMA se pueden describir a continuación [17]:

- **Módulo de Young (E).**- la ley de Hook asume la elasticidad perfecta en un material, el cual puede ser escrito como:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1.20)$$

Donde σ y ε representan el esfuerzo tensil (normal) y la deformación, respectivamente. Es una medida fundamental de la rigidez de un material, el cual presenta valores altos cuando el material es resistente. El esfuerzo tensil es definido en términos de fuerza por unidad de área. Si la muestra inicial tiene una longitud inicial L_0 y al final es L , entonces la deformación es $\varepsilon = (L-L_0)/L_0$ (Figura 1.33).

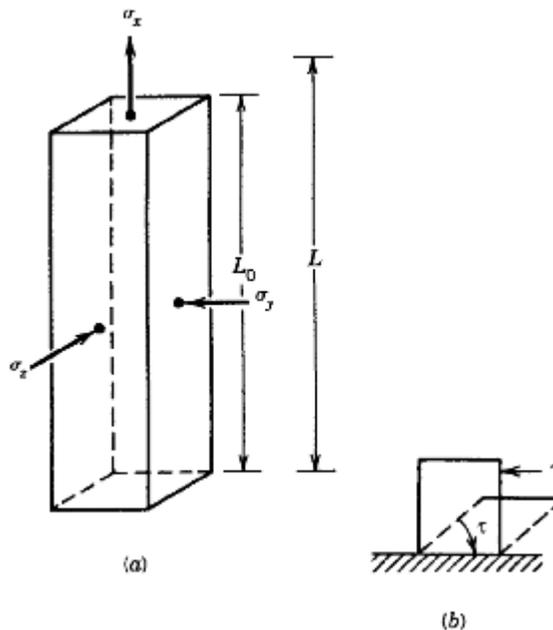


Figura 1.33. Deformación mecánica de un cuerpo sólido. a) Tensión triaxial por elongación, b) simple deformación por corte [17].

Además de las pruebas de tensión y corte, experimentos pueden ser hechos en un modo de deformación flexible como se muestra en la Figura 1.34, el cual es referido como doblado de los tres puntos. Donde para una muestra de longitud L , ancho w y espesor h con una carga P , el modulo flexible es definido por:

$$E_f = \frac{L^3 P}{4wh^3 \delta} \quad (1.21)$$

Donde δ es la deflexión lineal en el punto de carga.

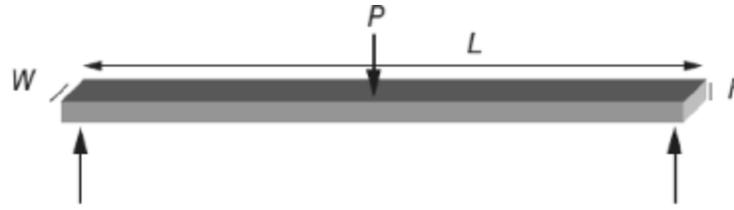


Figura 1.34. Muestra bajo una carga flexible; la fuerza es aplicada en el punto central, la cual es apoyada sobre dos soportes a sus extremos [60].

- **Módulo de almacenamiento y de pérdida.**- cuando movimientos cíclicos o repetitivos de tensión y deformación son envueltos, es más conveniente hablar acerca de módulo dinámico mecánico. El módulo de Young complejo tiene la siguiente definición:

$$E^* = E' + iE'' \quad (1.22)$$

Donde E' es el modulo almacenamiento y E'' es el módulo de pérdida. Nótese que $E = |E^*|$. La cantidad i representa la raíz cuadrada de menos uno. Así, el módulo de almacenamiento es una medida de la energía almacenada elásticamente durante la deformación y el módulo de pérdida es una medida de la energía convertida en calor, como se representa en el ejemplo de la Figura 1.35 [17].

Otra ecuación ampliamente usada en análisis DMA es:

$$\frac{E''}{E'} = \tan \delta \quad (1.23)$$

Donde $\tan \delta$ es la llamada tangente de pérdida, siendo este el ángulo entre los componentes dentro de fase y fuera de fase en el movimiento cíclico.

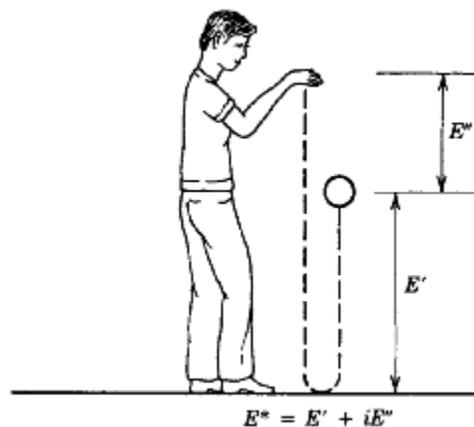


Figura 1.35. Ejemplo de la definición de E' y E'' . Cuando una pelota viscoelástica es dejada caer en un piso perfectamente elástico, este rebota de regreso a una altura E' (una medida de la energía almacenada elásticamente durante la colisión entre la pelota y el piso). La cantidad E'' representa la energía perdida como calor durante la colisión [17].

Operación básica del DMA

Si una carga constante aplicada a una muestra comienza a oscilar sinusoidalmente (Figura 1.36a), la muestra comenzara a deformarse sinusoidalmente. Este será reproducible si el material es deformado dentro de su región de viscoelasticidad lineal. Para cualquier punto sobre la curva, el esfuerzo aplicado es descrito como:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen } \omega t \quad (1.24)$$

Donde σ es la tensión en el tiempo t , σ_0 es la máxima tensión, ω es la frecuencia de oscilación y t es el tiempo. La resultante forma de la onda de deformación será dependiente de que tan viscosa es la muestra y su comportamiento elástico. Además, la velocidad de esfuerzo puede ser determinada tomando la derivada de la ecuación de arriba mencionada en términos de tiempo:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \omega \sigma_0 \text{sen } \omega t \quad (1.25)$$

El comportamiento de los dos extremos del material (Figura 1.36), elástico y viscoso, proveen los limitantes extremos que sumaran para dar la onda de deformación. El comportamiento puede ser evaluando cada uno de los extremos. El material en la zona resorte o limite Hookiano responderá elásticamente con el esfuerzo de oscilación. La deformación a cualquier tiempo puede ser escrita como:

$$\varepsilon(t) = E \sigma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (1.26)$$

Donde $\varepsilon(t)$ es la deformación al esfuerzo máximo. Esta curva muestra en la Figura 1.35b no tiene retraso en la fase (o no diferencias entre la curva esfuerzo) y es llamada como la porción de curva dentro de fase (in-phase).

El límite viscoso fue expresado como el esfuerzo inicial proporcional a la velocidad de deformación, el cual es la primera derivada de la deformación. Este es modelado por un amortiguador, el cual es descrito en términos de velocidad de deformación:

$$\varepsilon(t) = \frac{\eta d\sigma_0}{dt} = \eta \omega \sigma_0 \text{cos}(\omega t) \quad (1.27)$$

O

$$\varepsilon(t) = \eta\omega\sigma_0 \mathbf{sen}(\omega t) + \pi/2 \quad (1.28)$$

Donde η es la viscosidad. Sustituyendo los términos como en la ecuación de arriba:

$$\varepsilon(t) = \omega\sigma_0 \mathbf{cos}(\omega t) = \omega\sigma_0 \mathbf{sen}(\omega t) + \frac{\pi}{2} \quad (1.29)$$

Esta curva es mostrada en la Figura 1.36c. Ahora, tomando el comportamiento del material que se encuentra entre estos dos límites, la diferencia entre el esfuerzo aplicado y la deformación resultante está en un ángulo δ , y este debería ser añadido a las ecuaciones. Así la respuesta elástica a cualquier tiempo puede ser escrita:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \mathbf{sen}(\omega t + \delta) \quad (1.30)$$

Usando trigonometría podemos escribirlo como:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 [\mathbf{sen}(\omega t) \mathbf{cos} \delta + \mathbf{cos}(\omega t) \mathbf{sen} \delta] \quad (1.31)$$

Esta ecuación corresponde a la curva en la Figura 1.36d, la cual puede ser separada en deformaciones dentro de fase y fuera de fase que corresponden a las curvas de las Figuras 1.36b y 1.36c. Estos son los módulos dentro y fuera de fase y son:

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 \mathbf{sen}(\delta) \quad (1.32)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_0 \mathbf{cos}(\delta) \quad (1.33)$$

Y la suma de vectores de estos dos componentes da la deformación general o compleja de la muestra:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'' + i\varepsilon' \quad (1.34)$$

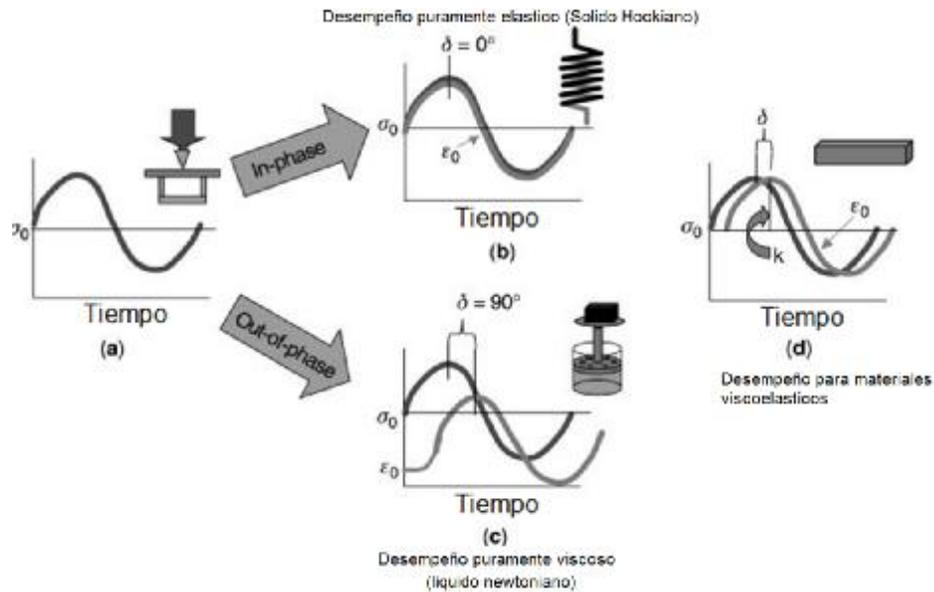


Figura 1.36. a) cuando una muestra es sujeta a un esfuerzo sinusoidal oscilatorio, este responderá en una deformación de onda similar, contribuyendo a que el material se mantenga dentro de su límite elástico. b) Cuando el material responde a la elásticamente perfecta onda aplicada, una en-fase (in-phase), almacenamiento o respuesta elástica es observada. c) mientras una respuesta viscosa es dada en fuera de fase (out-phase), pérdida o respuesta viscosa. d) Materiales viscoelásticos caen dentro de estos dos extremos como se observa en d). Para una muestra real en d), el ángulo de fase δ y la amplitud en el pico k son los valores usados para el cálculo del módulo, viscosidad, mojadura y otras propiedades [63].

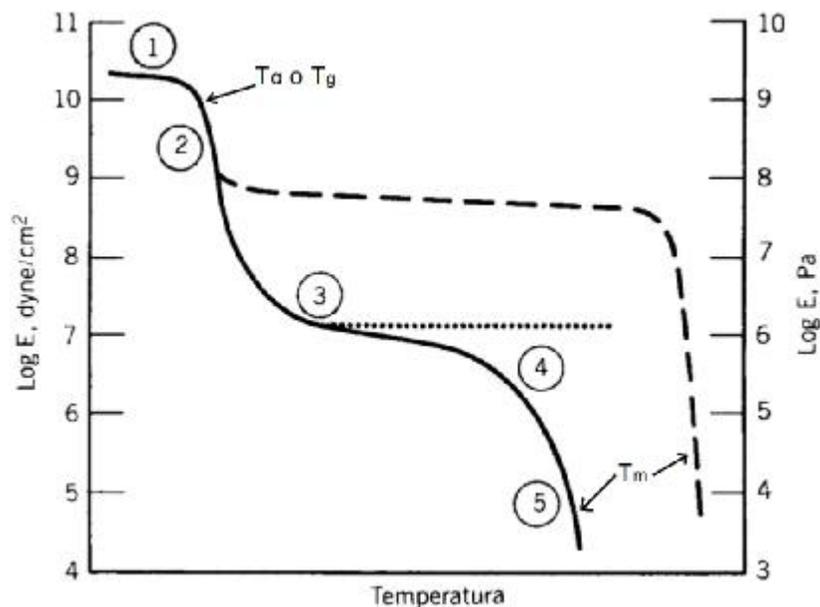


Figura 1.37. Esquema que ilustra las cinco regiones del comportamiento viscoelástico de un polímero lineal (línea continua), cristalino (línea discontinua), entrecruzado (línea punteada) [17].

Componentes viscoelásticos en análisis DMA

Materiales viscoelásticos exhiben simultáneamente una combinación de comportamiento elástico y viscoso. Este tipo de comportamiento es prominente en polímeros, el cual depende del tiempo, temperatura y comportamiento mecánico. La transición que separa el estado vítreo de uno viscoso es conocida como transición vítreo-gomosa.

En la Figura 1.37 se observa una típica curva DMA donde un polímero muestra la región viscoelástica con sus componentes más importantes. Cinco regiones de comportamiento viscoelástico han sido ampliamente discutidas, las cuales se mencionan a continuación [17]:

- 1. La región vítrea.-** En la región 1 de la Figura 1.37, el polímero es vítreo y frecuentemente rígido. El módulo de Young por debajo de la T_g es constante para un amplio rango de polímeros. En el estado vítreo, movimientos moleculares son restringidos a vibraciones y movimientos rotacionales de corto rango.
- 2. La región de transición vítrea.-** En la región 2 típicamente el modulo cae a factores de alrededor de 1000 en un rango de 20 a 30°C. frecuentemente la temperatura de transición vítrea es definida como la temperatura donde el coeficiente de expansión térmica sufre una discontinuidad. La región de transición vítrea puede ser interpretada como el comienzo del movimiento molecular coordinado.
- 3. La región gomosa.-** tiene lugar después de la caída en el módulo en la región de transición vítrea. En esta región los polímeros exhiben elasticidad gomosa, lo cual quiere decir que el elastómero puede ser estirado y volver a su forma original. Pueden ser distinguidos dos casos en la región 3, los cuales son:
 - El polímero es lineal: en este caso el módulo caerá lentamente, como se indica en la Figura 1.37. el ancho de la región gomosa es dependiente principalmente por el peso molecular del polímero; pesos moleculares altos obtienen largas regiones gomosas (ver Figura 1.37).
 - El polímero es entrecruzado: en la Figura 1.37 (la línea punteada) es observado una mejora en la elasticidad con una supresión de la porción de línea al final.

Si el polímero es semicristalino (Figura 1.37) la línea se extenderá mientras que la altura de la meseta gomosa se incrementara dependiendo del grado de cristalinidad. Esto puede

ocurrir por dos razones: primero porque las regiones cristalinas tienden a comportarse como una fase de relleno y segundo por las regiones cristalinas también se comportan como un tipo de entrecruzante físico, atando las cadenas unas con otras.

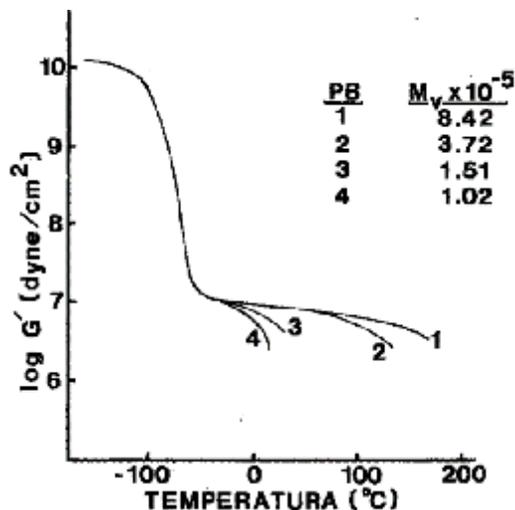


Figura 1.38. Efecto del peso molecular sobre el largo de la meseta gomosa [17].

4. **La región de flujo gomosa.-** conforme aumenta la temperatura se alcanza la región de flujo gomosa (región 4). En esta región el polímero es marcado por las propiedades gomosas elásticas y de flujo, el cual dependerá de la escala de tiempo del experimento. Para cortos tiempos de experimento los enredamientos físicos no son capaces de relajarse y el material se comporta aun gomoso. Para periodos largos de tiempo, el incrementado movimiento molecular impartido por la incrementada temperatura permite el ensamblado de cadenas para moverse en una forma coordinada (dependiendo del peso molecular) y por lo tanto fluir (Figura 1.36). es muy importante mencionar que la región 4 no ocurre para polímeros entrecruzados.
5. **La región de flujo liquido.-** todavía aun a más altas temperaturas, la región de flujo liquido es alcanzada (región 5). El polímero comienza a fluir fácilmente, frecuentemente como melaza. La incrementada energía asignada a las cadenas les permite fluir como moléculas individualmente.

Como se mencionó anteriormente, en la región gomosa es posible detectar el grado de cristalinidad de un material, a pesar de que DSC es un mejor método para caracterizar la cristalinidad. También como en DSC, en DMA hay evidencia de la cristalización de

enfriamiento en el rango de temperatura por encima de la T_g (ver Figura 1.39). Esta cristalización ocurre cuando las cadenas del polímero han sido templadas (enfriadas rápidamente) en un estado altamente desordenado. El calentamiento por encima de la T_g causa que las cadenas ganen suficiente movilidad para reorganizarse en cristales, las cuales causan algunas veces dramáticos incrementos en modulo [63, 60].

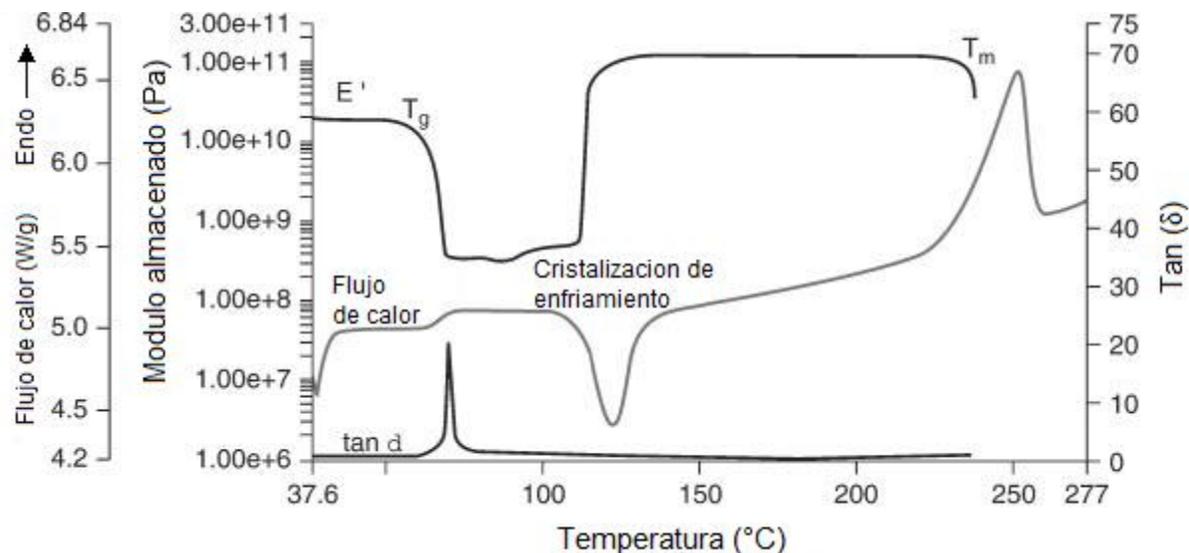


Figura 1.39. Cristalización de enfriamiento en una muestra de polímero causando un incremento en el módulo de almacenamiento (E') arriba de la T_g , siendo comparado el mismo efecto en un equipo DSC [63].

Los valores de la tan delta (algunas veces conocida como tangente de pérdida) comienzan desde cero para un sólido idealmente elástico hasta infinito para un líquido ideal (ver Figura 1.39). Este factor representa la relación de energía disipada sobre la energía almacenada por ciclo de deformación.

Tipos de prueba en DMA

Existen diferentes geometrías para diferentes tipos de pruebas en DMA, las cuales incluyen las siguientes (ver Figura 1.40) [60]:

- Tensión.- en el tensor una muestra es deformada en tensión entre dos abrazaderas fijas y una movable.
- Simple/dual cantiléver.- una muestra es sujeta a dos puntos finales y puede ser flexionada en el medio (cantiléver dual) o al final (cantiléver simple).

- Tres puntos.- aquí la muestra es soportada en los extremos finales pero no fijada, eliminando el efecto de abrazaderas. La deformación es aplicada en el medio por oscilación.
- Sándwich de corte.-una muestra rectangular es cizallada entre platos fijos y móviles una posición horizontal o vertical.
- Compresión.-la muestra es comprimida entre platos paralelos horizontales y el plato superior es oscilado tanto como para aplicar una pequeña amplitud de deformación.

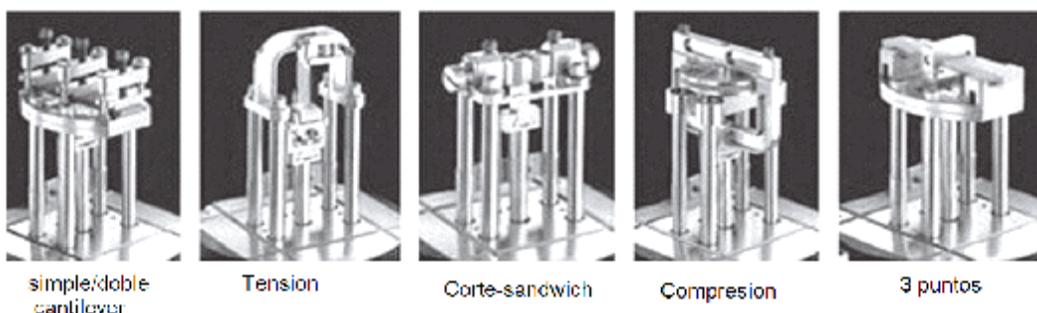


Figura 1.40. Geometrías DMA para muestras solidas (TA Instruments) [60].

1.13.1.4. Reología y comportamiento viscoelástico

La definición de reología de polímeros es definida por Chang (2007) como la ciencia que trata con la deformación y flujo de materiales poliméricos, los cuales pueden ser divididos en las diferentes categorías, dependiendo de su naturaleza tal como: (1) reología de polímeros homogéneos, (2) reología de mezclas de polímeros miscibles, (3) e inmiscibles, (4) reología de polímeros con relleno-particulados, (5) reología de polímeros reforzados con fibra de vidrio, (6) reología de nanocompuestos con organoarcillas, (7) reología de espumas poliméricas, (8) reología de termofijos, (9) reología de copolímeros en bloque y (10) reología de polímeros liquido-cristalino [64]. El PLA presenta fluidez en estado fundido por lo cual es de gran interés un análisis reológico para conocer más de sus propiedades cuando es procesado por reología. Tal fluidez de los polímeros pose viscosidad (η), la cual es considerada como una medida de la resistencia al flujo.

En reología de polímeros, comúnmente se denomina comportamiento “viscoelástico” durante el flujo a un polímero que no solo exhibe comportamiento viscoso, sino también comportamiento elástico (gomoso) en el estado líquido, siendo su viscosidad proporcional a su peso molecular

(M). Así, la viscoelasticidad de polímeros trata sobre la interrelación entre elasticidad, flujo y movimiento molecular. Las propiedades viscoelásticas de un polímero dependen de que tan enredadas estén las cadenas poliméricas y de su estructura química.

Mientras que las causas moleculares exactas de la relajación del esfuerzo y la fluencia son variadas, pueden ser agrupadas en las siguientes categorías [17]:

- *Escisión de cadenas.*- degradación oxidativa e hidrolisis son las causas primarias. La reducción en el módulo es causada por escisiones durante la relajación del esfuerzo son ilustradas en la Figura 1.41, donde tres cadenas están soportando una carga y una es cortada. El cual interesantemente causa un aumento en la elongación durante la fluencia.

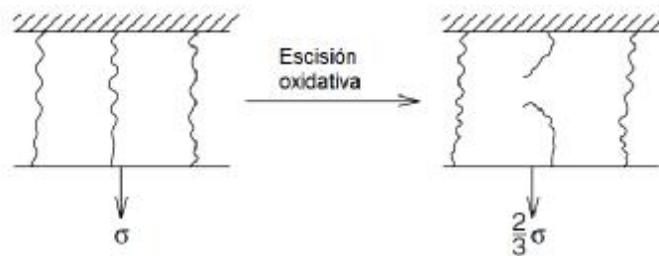


Figura 1.41. Esquema que representa el concepto de escisión oxidativa.

- *Intercambio de enlaces.*- mientras este no es una degradación en el sentido de que el peso molecular es disminuido, las porciones de cadenas que cambian de entre si causan una liberación de la tensión. En la presencia de un esfuerzo, sin embargo, el reordenamiento estadístico tiende a reformar las cadenas de modo que el esfuerzo se reduce.
- *Flujo viscoso.*-causado por cadenas lineales deslizándose unas con otras, este mecanismo es responsable para flujos viscosos en tuberías y flujo elongacional bajo tensión.
- *Relajación molecular, especialmente cercana a la T_g .*- cerca de la T_g las cadenas se relajan en aproximadamente la misma velocidad como el periodo de tiempo del experimento.

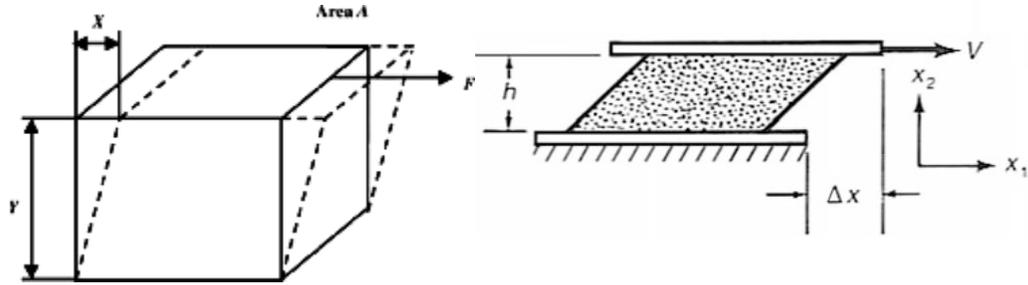


Figura 1.42. Elemento bajo una deformación por cizallamiento debido a una fuerza aplicada.

Un polímero puede deformarse por cizallamiento, tensión (elongación), compresión hidrostática, o una combinación de estas. Para propósitos de introducción, considere una simple deformación por cizallamiento como se observa en la Figura 1.42, en donde un elemento de volumen cubico está bajo una deformación por cizallamiento debido a una fuerza aplicada, F , esta actúa paralela a una de las caras superiores del cubo teniendo una área de sección transversal de A . el esfuerzo de corte, τ , que resulta es definida de acuerdo a:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (1.35)$$

Ahora consideremos simple cizallamiento o corte, el cual es el tipo de deformación más frecuentemente usado para hacer mediciones reológicas sobre fluidos. De la Figura 1.42, una obvia opción de medición de deformación es el desplazamiento del plato en movimiento, ΔX , dividido por la distancia entre los platos h :

$$\gamma = \frac{\Delta X}{h} \quad (1.36)$$

Refiriéndonos a las dos partículas del material en la Figura 1.43 o más bien a la muestra entera, podemos definir la deformación de corte γ para el fluido localizado a (x_1, x_2, x_3) como [65]:

$$\gamma(x_1, x_2, x_3) = \frac{\Delta X_1}{\Delta x_2} \quad (1.37)$$

Donde ΔX_1 es el desplazamiento en la dirección x_1 de una partícula relativa o a una partícula vecina separada de este por una distancia Δx_2 . Para una deformación uniforme, cada fluido de elemento va a la misma deformación, y la deformación de corte local a cada locación dentro de la muestra es igual a la deformación total de la muestra:

$$\gamma(x_1, x_2, x_3) = \frac{\Delta X}{h} \quad (1.38)$$

Y velocidad de corte es simplemente la velocidad de cambio de la deformación de corte con el tiempo:

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{h} \frac{dX}{dt} = \frac{V}{h} \quad (1.39)$$

Donde V es la velocidad del plato que se mueve.

Podemos definir la viscosidad como la proporción del esfuerzo de corte (τ) impuesto y la velocidad de corte (velocidad U , dividida por el espacio h) [66]:

$$\eta = \frac{\text{esfuerzo de corte}}{\text{velocidad de corte}} = \frac{F/A}{U/h} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1.40)$$

Esta relación es conocida como ley de viscosidad de Newton. Cuando la viscosidad es independiente de la velocidad de corte, es llamado un fluido Newtoniano. Polímeros fundidos tienen viscosidades dependientes de la velocidad de corte, exhiben otras severas propiedades inusuales de flujo y son referidas como no-Newtonianos [66].

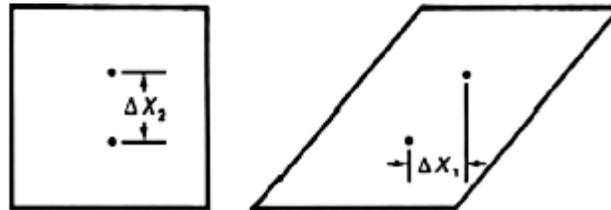


Figura 1.43. Desplazamiento de dos partículas en un material por corte [65].

Existen algunas formas de demostrar, experimentalmente, que los fluidos de polímeros exhiben características elásticas. Una de estas formas es el experimento de observación del comportamiento de líquidos escalando en una barra rotatoria en una solución de polímero. En donde una solución viscosa comienza a subir por la barra conforme la velocidad de oscilación de la barra es aumentada, siendo más proporcional la altura a fluidos de polímeros viscosos. Para ilustrar el punto, consideremos el esquema de la Figura 1.44 en donde un fluido es colocado entre dos platos: uno plano y el otro cónico, después es cizallado por rotación del cono a una velocidad angular fija Ω mientras el plato superior es fijo en su posición original. Mientras el

fluido en el cono y plato es rotado, se determina vía un transductor montado en el plato superior si la fuerza F es generada en la dirección perpendicular a la dirección rotacional del cono, dándonos la altura del fluido en medición de fuerza F . una observación experimental cuantitativa en el cono y plato del fluido es presentada en la Figura 1.44, en donde los valores de N_I son proporcionales a la F medida en el plato y cono contra la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) la cual es proporcional a la velocidad de rotación del cono [64].

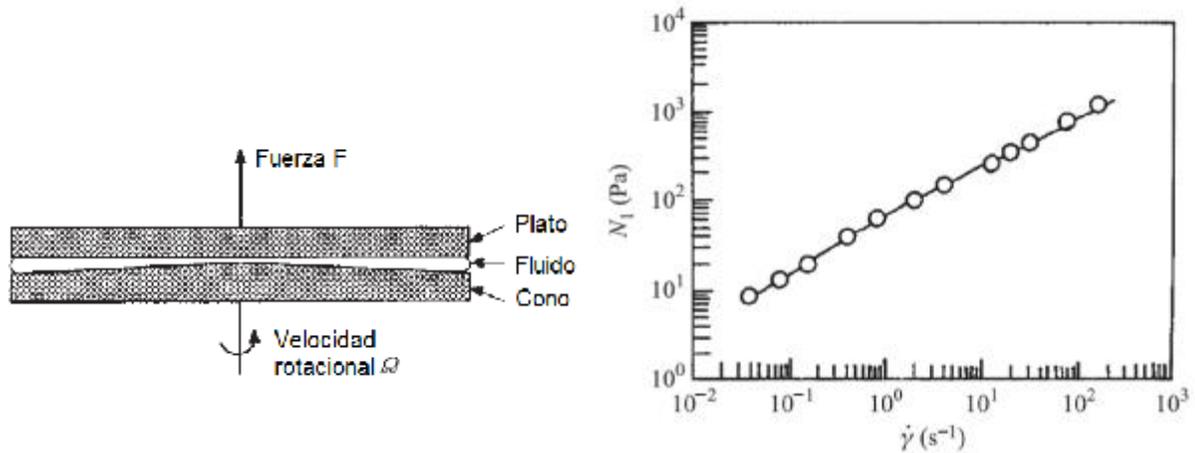


Figura 1.44. Representación esquemática del experimento del flujo de un fluido colocado en un plato y cono, donde la fuerza F es perpendicular a la dirección del flujo la cual es medida como función de velocidad de rotación Ω (izquierda). Grafica obtenida de la diferencia de esfuerzo normal (N_I) versus velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) para una solución de polímero a 25°C (derecha) [64].

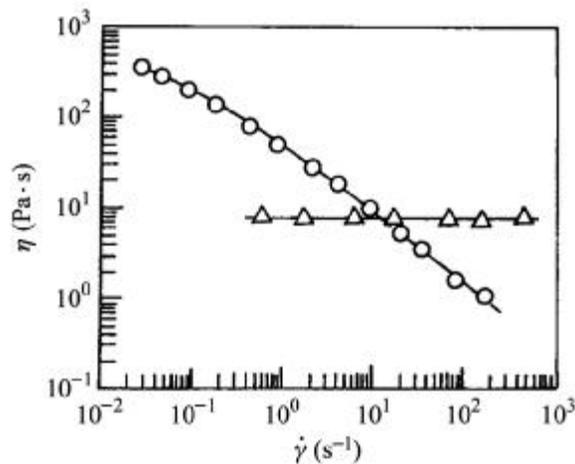


Figura 1.45. Grafica de viscosidad por corte (η) versus velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) para una solución de polímero (O) y para un líquido newtoniano (Δ) a 25°C.

Polímeros líquidos poseen viscosidad, el cual es una medida de resistencia al flujo. En la Figura 1.45, la viscosidad del polímero líquido decrece con el incremento de la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) el cual es proporcional con la velocidad de flujo, donde la viscosidad del líquido newtoniano es constante e independiente de $\dot{\gamma}$. La decreciente tendencia de η con el incremento de $\dot{\gamma}$ es comúnmente referida como “Adelgazamiento por cizallado” (shear thinning behavior), debido a la tensión de las cadenas poliméricas en estado enredado a un estado más orientado cuando es aplicado la velocidad de corte [64].

La dependencia de temperatura de la viscosidad es fácilmente expresada de acuerdo a la relación de Arrhenius:

$$\eta = Ae^{-B/T} \quad (1.41)$$

Donde T representa la temperatura absoluta, A y B son las constantes de los líquidos.



Figura 1.46. Curvas de flujo (esfuerzo de corte vs velocidad de corte) para diferentes tipos de comportamientos de flujo.

Un esfuerzo sinusoidal aplicado a un material elástico ideal produce una deformación sinusoidal proporcional a la amplitud de esfuerzo y dentro de la fase de este. Para materiales viscosos ideales el esfuerzo y deformación están fuera de fase por 90° . La Figura 1.47 da un ejemplo de un diagrama esfuerzo deformación para un esfuerzo sinusoidal aplicado a un material real. La deformación de un fluido bajo simple flujo de corte dinámico puede ser descrito considerando el fluido dentro de dos platos en los cuales el plato superior pequeñas oscilaciones de amplitud con una frecuencia ω . La amplitud de deformación (deformación) en respuesta al esfuerzo es

proporcional a ese esfuerzo, pero retrasos detrás de la curva de deformación por el ángulo δ entre 0 y 90° , dependiendo de las características viscosas/elásticas del material. Este comportamiento es usualmente analizado por el uso de las variables complejas para representar esfuerzo y deformación. Estas variables, esfuerzo complejo y deformación compleja, τ^* y g^* , respectivamente son vectores en planos complejos.

El esfuerzo complejo es $\tau^* = \tau' + i\tau''$, el cual es la suma de una parte real del esfuerzo y una parte imaginaria; la deformación compleja es $g^* = g' + ig''$, donde i es el operador $\sqrt{-1}$ que significa la rotación de 90° entre τ' y τ'' y g' y g'' . El módulo de corte puede ser también representado por una variable compleja, es decir, el modulo complejo dinámico G^* , el cual es la proporción de esfuerzo complejo y deformación compleja: $G^* = \tau^*/g^*$. El módulo dinámico puede también ser resuelto en dos componentes o vectores (G' y G''): $G^* = G' + iG''$, donde

$$G' = G^* \cos \delta \quad (1.42)$$

Y

$$G'' = G^* \sin \delta \quad (1.43)$$

El parámetro G' es llamado módulo de almacenamiento, el cual está dentro de fase con el componente real de g^* y τ^* y es una medida de elasticidad del material. Este es asociado con la energía almacenada en deformación elástica y es aproximadamente igual al módulo elástico determinado en experimentos de relajación-esfuerzo y deformación cuando son medidos a escalas de tiempo. G'' es llamado módulo de pérdida y surge del componente fuera de fase de g^* y τ^* y es asociado con la disipación de energía viscosa. La proporción G' y G'' dan otra medida de mojadura, el factor de disipación o tangente de pérdida, el cual es la proporción de energía disipada a la energía almacenada:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (1.44)$$

De la ecuación de módulo dinámico, es posible construir una viscosidad compleja, la magnitud de la cual es dada por la ecuación:

$$|\eta^*(\omega)| = \sqrt{\left(\frac{G'(\omega)}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G''(\omega)}{\omega}\right)^2} \quad (1,45)$$

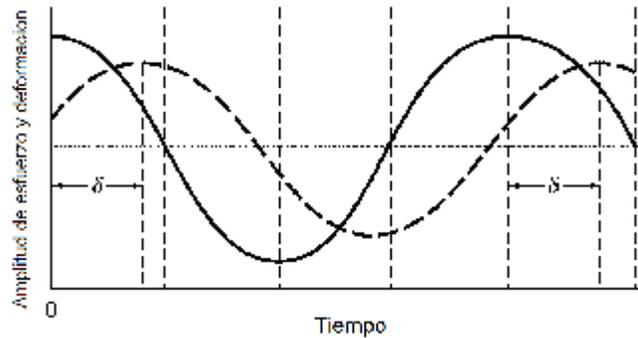


Figura 1.47. Material viscoelástico: amplitudes de esfuerzo (—) y deformación (- -) vs tiempo donde δ es el ángulo de fase que define retrasos de la deformación detrás del esfuerzo.

1.13.1.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

Es una técnica en la cual la masa de un polímero es medida como una función de temperatura o tiempo mientras la muestra es sujeta a un programa controlado de temperatura en una atmosfera controlada. La temperatura puede variar desde temperatura ambiente a más de 1000°C para aplicaciones de polímeros. El gas de purga fluyendo a través de la balanza crea una atmosfera que puede ser inerte, tal como nitrógeno, argón o helio; oxidativa, tal como oxígeno [60]. La pérdida de masa puede ser categorizada como componentes volátiles tales como humedad absorbida, solventes residuales, aditivos de bajo peso molecular u aligoneros que generalmente evaporan entre temperatura ambiente y 300°C; productos de reacciones tales como agua y formaldehidos de la cura de fenólicos y resinas amino, las cuales generalmente se forman entre 100 y 250°C, y la generación de productos de degradación volátiles resultado de la escisión de cadenas que generalmente requieren temperaturas entre 200°C pero no más de 800°C [60]. Todo esto puede ser caracterizado por TGA para obtener información tal como composición, extensiones de curado y estabilidad térmica. La cinética de estos procesos podría también ser determinada para modelar y predecir curados, estabilidad térmica y envejecimiento debido a procesos térmicos y oxidativos [60]. El corazón del analizador TGA es la termobalanza (Figura 1.48), la cual es capaz de medir la masa de la muestra como una función de temperatura y tiempo, variando de un equipo a otro.

La derivada TGA o DTGA curva es útil en muchos casos, por ejemplo para distinguir eventos que de pérdida de masa que se traslapan, para identificar formas y máximas de procesos de pérdida de masa y para identificar pérdidas de masa menores. El pico de la DTG indica la tasa máxima de pérdida de peso. La primera derivada podría indicar mejor que la curva de pérdida de masa por si misma que está produciéndose más de un proceso, reacción química o fenómeno físico.

En general, los mecanismos de degradación de polímeros son procesos de radicales libres iniciados por disociación de enlaces a la temperatura de pirólisis. El camino específico seguido está relacionado con las fuerzas de enlace y estructura del polímero. Estos mecanismos son generalmente agrupados en tres categorías: escisión aleatoria, descompresión a monómeros y eliminación de grupos laterales [60].

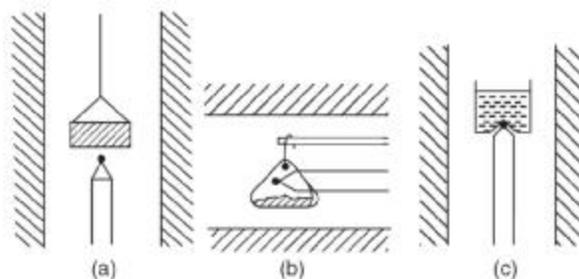


Figura 1.48. Ubicación típica de termopares: a) configuración superior, b) lateral, c) inferior.

1.13.2. Permeabilidad

Actualmente permeabilidad a los gases, vapor y agua en películas de polímeros están siendo investigados. Permeabilidad es la velocidad o tasa a la cual un gas o fases vapor atraviesan un polímero. El mecanismo por el cual las especies permeables toman lugar envuelve tres pasos: a) absorción de la especie permeable dentro del polímero; b) difusión de la especie permeable a través del polímero, desplazándose, en promedio, a lo largo del gradiente de concentración; c) desorción de la especie permeable de la superficie del polímero y evaporación o removido por otros mecanismos. Factores que afectan la permeabilidad incluyen la solubilidad y difusividad del penetrante dentro del polímero, el empaquetamiento del polímero y complejidad de los grupos laterales de las cadenas, polaridad, cristalinidad, orientación, rellenos, humedad y plastificación [17]. Por ejemplo polímeros cristalinos son menos permeables debido a su ordenada estructura.

Frecuentemente los polímeros, en forma de película, son usados como barrera para mantener gases o agua. En el caso de empaques de alimentos, es frecuentemente deseado mantener fuera el oxígeno. El caso general de difusión en materiales es dado por la ley de Fick, en donde su primera ley gobierna la circunstancia de difusión en estado estacionario [17]:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.46)$$

Simple difusión en estado estacionario a través de una película es modelada en la Figura 1.49. El flujo J da la cantidad de permeante pasando a través de una sección de membrana por unidad de tiempo. Esta ecuación (Ecuación 1.46) conduce a la cinética de transporte de primer orden, donde la cantidad transportada en cualquier instante depende de la concentración en el lado de alta concentración a la primera potencia. La segunda ley de Fick controla el estado estacionario [17]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad (1.47)$$

La cantidad J representa el flujo neto de material de difusión a través de un área de una referencia plana y tiene las unidades de $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$; c es la concentración de vapor, x representa la distancia difundida en el tiempo t , y D es el coeficiente de difusión.

El flujo no estacionario es analizado ajustando la variación de la densidad de flujo con el tiempo usando la segunda ley de Fick. Una solución aproximada es:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.48)$$

El coeficiente de permeabilidad P , es definido como el volumen de vapor atravesando por unidad de tiempo a través de un área de polímero teniendo un espesor, con una diferencia de presión a través de la muestra. El coeficiente de solubilidad S , determina la concentración, así podemos decir:

$$P = D \cdot S \quad (1.49)$$

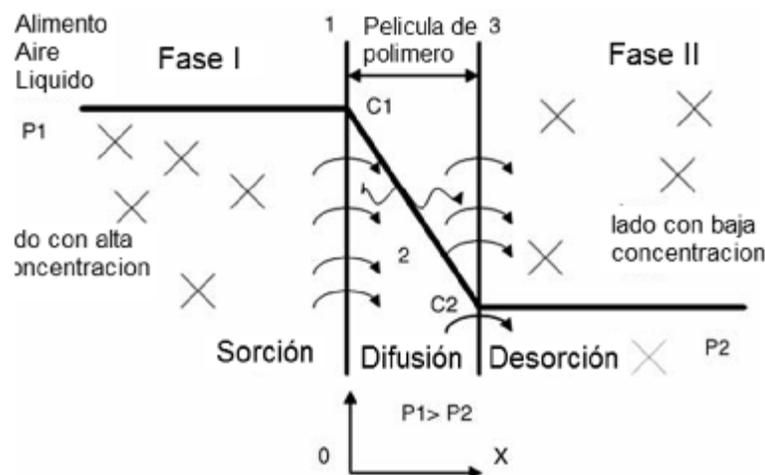


Figura 1.49. Mecanismos de permeación de altas (C_1) a bajas (C_2) concentraciones a través de espesores (l) de material polimérico continuo. Paso 1) sorción, 2) difusión y 3) desorción [8].

En polímeros nanocompuestos es de esperarse que los rellenos afecten directamente la tortuosidad (desplazamiento cuadrático medio del penetrante frente al grosor de la película, ver Figura 1.50) cuando los penetrantes se ven forzados a desplazarse alrededor de rellenos impermeables, e indirectamente, cuando los rellenos inducen la alineación de cadenas poliméricas o alineamiento y modificación de cristales de polímeros [67].

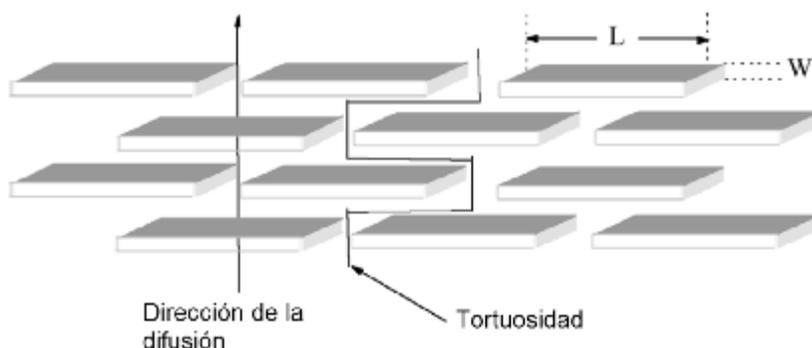


Figura 1.50. Esquema que ilustra el camino tortuoso en dirección perpendicular a la dirección de difusión que sigue una molécula a través de una película de polímero con relleno en forma de laminas [68].

2. METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN

Un diagrama de flujo fue establecido siguiendo cada uno de los objetivos trazados en la investigación de acuerdo a la Figura 2.1. Como se puede observar en el diagrama, del PLLA donado por la empresa Corbion Purac se prepararan muestras con nanopartículas de plata y con un plastificante. Las nanopartículas sintetizadas fueron analizadas para verificar su tamaño y forma por DLS, SEM y espectroscopia UV-vis. Además los nanocompuestos producidos fueron caracterizados por las diferentes técnicas mencionadas en la Figura 2.1. Cada proceso establecido en el diagrama es descrito detalladamente en la siguiente sección.

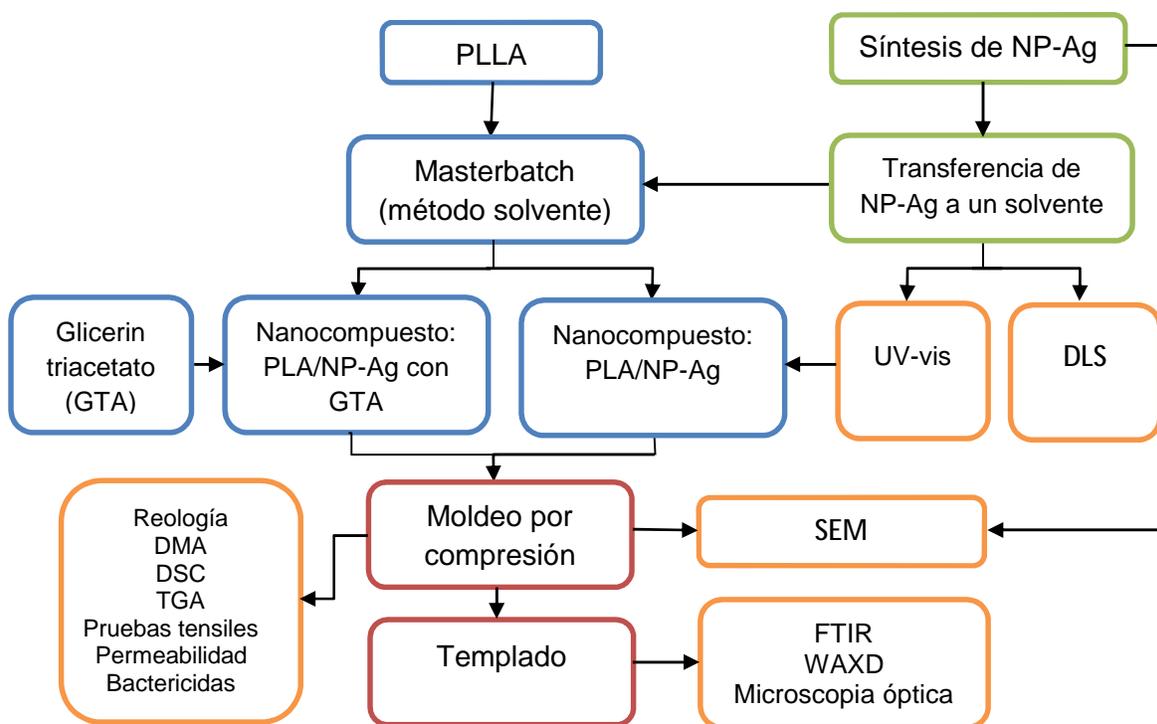


Figura 2.1. Diagrama de flujo del plan de experimentos.

2.1. Materiales

Se utilizó PLLA (L175 grado extrusión) como fase continua o polímero base de peso molecular $M_w = 70,000-110,000$ g/mol y densidad 1.24 g/cm³, donado por la empresa Corbion Purac Bioplastic. Como fase dispersa se realizaron síntesis de los diferentes tamaños y formas de NP-Ag utilizando nitrato de plata (AgNO₃), borohidruro de sodio (NaBH₄), citrato de sodio dihidratado, polivinilpirrolidona (PVP, $M_w = 40,000$ g/mol) y agua desionizada, los cuales fueron

sintetizados por el método de reducción química [49, 69]. Se utilizó el plastificante triacetato de glicerina o triacetin (GTA) con $M_w = 218.2$ g/mol y una densidad de 1.16 g/mL como plastificante de la matriz PLA/NP-Ag. Los demás reactivos utilizados para la transferencia del medio acuoso a un solvente son detallados en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Materiales utilizados en la preparación de las muestras de PLA.

Proceso	Nombre	Características	Marca
Síntesis de nanopartículas de Ag	Nitrato de plata (AgNO_3)	Pureza 99.9%	Sigma Aldrich
	Borohidruro de sodio (NaBH_4)	Pureza 99.9%	Fluka
	Citrato de sodio	Pureza 99.9%	Sigma Aldrich
	Polivinilpirrolidona (PVP)	$M_w = 40$ kg/mol	Sigma Aldrich
	Peróxido de hidrogeno (C_2H_2)	Pureza 30.0%	Fermont
Transferencia de nanopartículas (agua-solvente)	Oleilamina	Pureza 78%, $M_w = 267$ g/mol	Sigma Aldrich
	Oleato de sodio	$M_w = 304.4$ g/mol	Sigma Aldrich
	Cloroformo (CHCl_3)	Pureza 99.0%	Fermont
	Hexano (C_6H_{14})	Pureza 99.8%	Fermont
Preparación de nanocompuestos	Poli(acido-L-láctico) (PLLA)	$M_w = 70-110$ kg/mol	Corbion Purac
	Glicerín triacetato (GTA)	$M_w = 218.2$ g/mol	Sigma aldrich

2.2. Síntesis de nanoesferas de Ag

Para la síntesis de las NE's-Ag se pesaron los reactivos en una balanza analítica (Figura 2.2a) y fueron preparadas las siguientes disoluciones: 8 mM de NaBH_4 , una disolución de 1 mM de AgNO_3 y una disolución de 3 mM de citrato de sodio (Figura 2.2b). Posteriormente, en un vaso de precipitados se mezclan 10 mL de la disolución de AgNO_3 , 50 mL de la disolución de citrato de sodio y 40 mL de agua desionizada. Finalmente, se agrega 1 mL de la disolución de NaBH_4 gota a gota con agitación magnética (Figura 2.2c), observándose un cambio a un color amarillo intenso inmediatamente después de agregar el NaBH_4 .

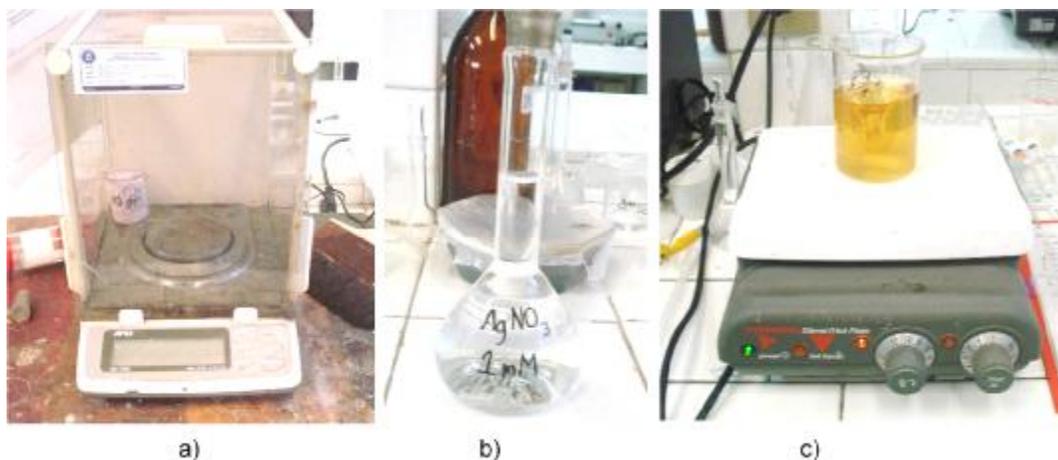


Figura 2.2. Método de preparación de las NE's-Ag. a) Balanza analítica para pesar los reactivos, b) matraz aforado de 100 ml con las disoluciones, c) vaso de precipitados de 150 ml encima de una parrilla de agitación.

2.3. Síntesis de nanoprismas triangulares de Ag por reducción química

La síntesis de NPr's-Ag fue llevada a cabo por el método de reducción química propuesto por Kulkarni y col. (2009) fue utilizado [69]. Según el método, soluciones acuosas (agua desionizada) de AgNO_3 (0.1 mM, 25 mL), citrato de sodio (30 mM, 1.5 mL), peróxido de hidrogeno (H_2O_2 , 30 wt%, 60 μL), y polivinil pirrolidona (PVP, 0.7 mM, 1.5 mL) son mezclados con NaBH_4 (100 mM, 200 μL) bajo agitación vigorosa. La solución pasa de color amarillento a color azul en aproximadamente 30 min, típico de las NPr's-Ag.

2.4. Transferencia de fase agua-solvente de NE's-Ag

Debido a que el polímero de PLA es fácil de degradar en contacto con el agua, las síntesis de NP's-Ag en suspensión acuosa fueron transferidas a un medio solvente. Se utilizó el método de separación utilizado por Vodnik y col. (2010), utilizando oleilamina y cloroformo como agente de transferencia [70]. El método consiste en agregar 250 mL de la solución coloidal acuosa de NP's-Ag (5×10^{-4} M) a una solución con 25 mL de cloroformo conteniendo 1.52×10^{-2} M de oleilamina. Según este método, la transferencia de fases es instantánea e indicada por la decoloración del agua y el color anaranjado del solvente debajo por la compactación de la cantidad de NE's-Ag en el cloroformo (como se aprecia en la Figura 2.3). Se finalizó la separación del solvente con el agua utilizando un embudo separador como el que se muestra en la Figura 2.3.

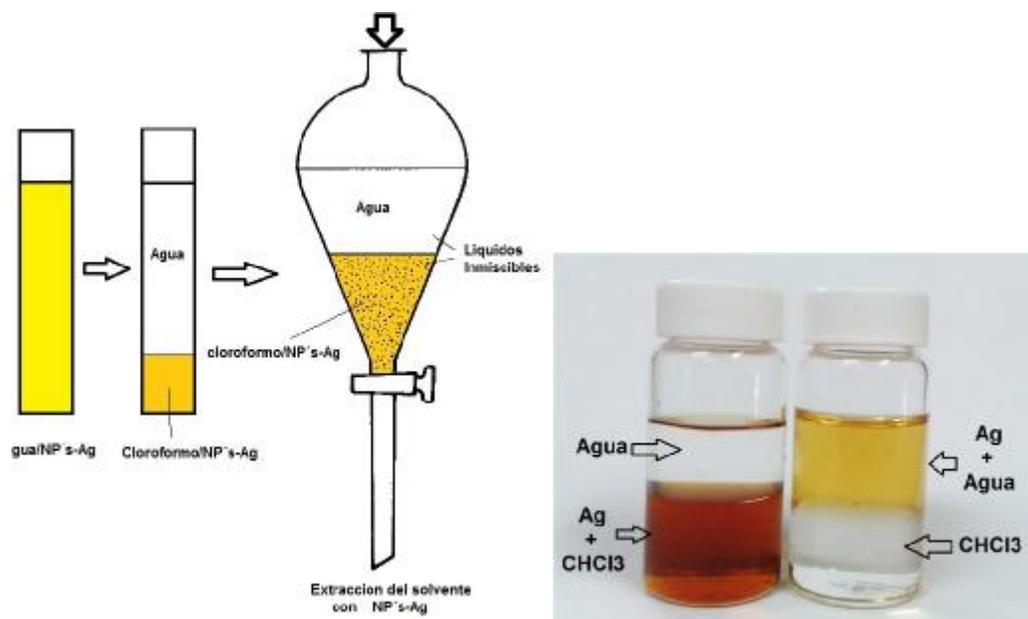


Figura 2.3. Representación esquemática del proceso de transferencia de NE's-Ag de agua a un solvente (izquierda). Separación de fases de las NE's-Ag de un medio acuoso a solvente (derecha).

2.5. Transferencia de fase agua solvente de NPr's-Ag

Según el método de transferencia de NPr's-Ag empleado por Kulkarni y col. (2009), oleato de sodio y cloruro de sodio por agitación fueron utilizados [69]. 3 mL de hexano fueron incorporados en un igual volumen de solución coloidal de Ag. Además, 3 mg de oleato de sodio fueron añadidos a la mezcla el cual fue emulsificado con agitación vigorosa por alrededor de 24 hr. Finalmente, 300 mg de cloruro de sodio fueron agregados a la emulsión con agitación de 10 a 15 min, después se dejaron reposar por alrededor de 30 min como se observa en la Figura 2.4.



Figura 2.4. Transferencia de fases agua-solvente de NPr's-Ag.

2.6. Preparación del masterbatch PLA/NE's-Ag

Se elaboró un masterbatch (concentrado) de PLA y NE's-Ag como dispersión previa, así como para retirar el cloroformo de la solución de NP-Ag y no ser aplicado directamente en el proceso de fusión a 180 °C. El PLLA fue secado previamente a 70 °C por 6 hr antes de la incorporación de la solución cloroformo-NE's-Ag. El método consiste en agregar 600 mL de la solución de NE's-Ag en 50 gr de PLLA, mientras con una espátula se agita manualmente para disolver el PLLA y redispersar las NE's-Ag en una masa homogénea. Al final la mezcla es colocada de nuevo en la estufa a 70 °C por 2 hrs para retirar el excedente de cloroformo y quedar solo el masterbatch PLA/NE's-Ag (Figura 2.5).



Figura 2.5. Masterbatch de PLA/NE's-Ag preparado por el método de dilución en solvente.

2.7. Preparación del nanocompuesto PLA/NP-Ag

Antes de comenzar el proceso de mezclado por fusión es recomendable secar la resina de PLA lo suficientemente para evitar una hidrólisis excesiva (caída de peso molecular) para no comprometer las propiedades físicas del polímero por degradación, es por ello que el PLA fue secado a 70 °C durante 6 hr en un horno al vacío para eliminar cualquier rastro de humedad [15].

Para la elaboración de los NC's de PLA/NP's-Ag, se utilizó una cámara de mezclado (Brabender GmbH & Co. KG, Germany) de 50 cm³ con flujo continuo de nitrógeno, a una temperatura constante de 180 °C y una velocidad de torque de 50 rpm [15, 35, 22, 71, 72, 73, 74]. El equipo de mezclado Brabender cuenta con un sensor conectado a una computadora capaz de determinar la capacidad de torque empleado para el procesamiento de las muestras, utilizando un software

(WinMix CMB) para graficar en tiempo real el torque en función del tiempo. Se utilizaron 5 tipos de porcentajes en peso de NP's-Ag (0.01, 0.025, 0.05, 0.075 y 0.1 %) [75], con 2 diferentes tipos de forma de NP's-Ag (nanoprismas y nanoesferas) y un plastificante triacetato de glicerina o triacetin (GTA, 10 ppc) de acuerdo al diseño experimental de la Tabla 2.2, para lo cual se utilizaran 200 gr. de PLA como matriz o fase continua por cada muestra con una sola repetición en el proceso de mezclado, así en total 20 NC's fueron propuestos.

Es muy importante mencionar que la preparación de nanocompositos de PLA con NPr-Ag solo pudo ser preparada por el método solvente, ya que al prepararlas por el método de fusión del polímero las NPr's-Ag precipitaban debido a la poca estabilidad a la temperatura de 180°C. Al final de los 20 tipos de muestras solo pudieron ser preparadas un total de 15 muestras diferentes.

Tabla 2.2. Diseño experimental de la investigación de NCP's de PLA/NP-Ag.

No.	NCP's	Forma de NP	NP-Ag (%)	Triacetin (ppc)
1	PLA	-	-	-
2	PLA-GTA	-	-	10
Nanocompositos de PLA con nanoesferas (NE)				
3	PLA/0.01NE	Nanoesfera	0.01	-
4	PLA/0.025NE	Nanoesfera	0.025	-
5	PLA/0.05NE	Nanoesfera	0.05	-
6	PLA/0.075NE	Nanoesfera	0.075	-
7	PLA/0.1NE	Nanoesfera	0.1	-
8	PLA/0.01NE-GTA	Nanoesfera	0.01	10
9	PLA/0.025NE-GTA	Nanoesfera	0.025	10
10	PLA/0.05NE-GTA	Nanoesfera	0.05	10
11	PLA/0.075NE-GTA	Nanoesfera	0.075	10
12	PLA/0.1NE-GTA	Nanoesfera	0.1	10
Nanocompositos de PLA con nanoprismas (NPr)				
13	PLA/0.005NPr	Nanoprisma	0.01	-
14	PLA/0.0075NPr	Nanoprisma	0.025	-
15	PLA/0.01NPr	Nanoprisma	0.05	-

2.8. Preparación de probetas

El procedimiento empleado en la preparación de las muestras por moldeo por compresión se detalla en la Figura 2.6a, en donde diferentes presiones son gradualmente programadas para evitar la formación de burbujas de aire las cuales afectan en los resultados. Una prensa de moldeo por compresión fue utilizada con una temperatura programada de 190°C, con una cámara hermética y nitrógeno en su interior marca Carver (Figura 2.6b). La preparación de probetas se realizó de acuerdo a las dimensiones establecidas en las normas ASTM. De acuerdo a las distintas técnicas de caracterización se moldearon probetas con diferentes dimensiones:

- Reología y DRX.- Se elaboraron discos de 25 mm de diámetro y 2 mm de espesor utilizando un molde de cobre.
- DMA.- placas rectangulares de 35 x 12.37 mm y 1.66 mm de espesor
- Pruebas de tensión-deformación.- Se prepararon probetas del tipo V de acuerdo a la norma ASTM D638 (Anexo 1).
- Películas de 50 μm de espesor aproximadamente fueron elaboradas para pruebas de permeabilidad y microscopía.

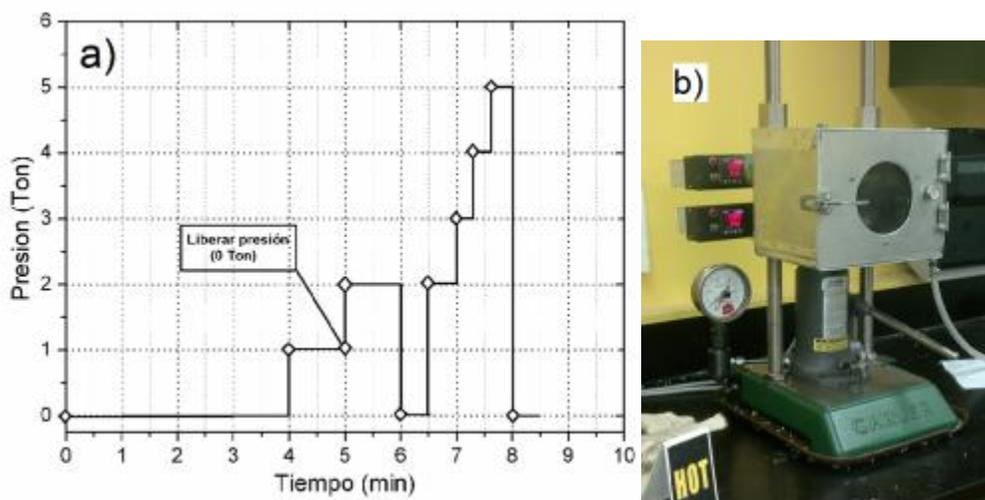


Figura 2.6. Método de preparación de probetas. a) Parámetros utilizados en la preparación de muestras de PLLA/Ag por moldeo por compresión y b) prensa de moldeo Carver con atmósfera de nitrógeno.

2.9. Caracterización de las nanopartículas de Ag

Para la caracterización de las NP's-Ag, se utilizarán las siguientes técnicas para corroborar el tamaño y forma propuestos:

2.9.1. Análisis Ultravioleta-visible (UV-vis).

Espectrofotometría UV-vis fue utilizada para caracterizar las NP's-Ag. Los picos característicos serán comparados con la literatura para comprobar la correcta síntesis de las formas y tamaños deseados. Un espectrómetro marca GBC modelo Cintra 303 fue empleado para la obtención de los espectros de cada muestra de nanopartículas sintetizadas (Figura 2.7). Las muestras de NP's-Ag dispersas en agua fueron colocadas en una celda de cuarzo para el análisis en el equipo UV-vis.



Figura 2.7. Equipo de análisis UV-vis marca GBC modelo Cintra 303.

2.9.2. Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

El análisis DLS es una técnica físico-química empleada para determinar la distribución de tamaños de nano partículas en suspensión acuosa. Se utilizó un equipo DLS de la marca Malvern Zetasizer NanoInstruments (modelo ZEN3600) con una celda de vidrio (Figura 2.8).



Figura 2.8. DLS Malvern Zetasizer para la medición de NP's-Ag en dispersión acuosa.

2.9.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las NP's-Ag fue obtenida por microscopia SEM, depositando una gota de solución de NP-Ag en una rejilla de cobre recubierta con una fina capa de carbón usando un equipo SEM de la marca JEOL (modelo JSM-7600F, Figura 2.9).

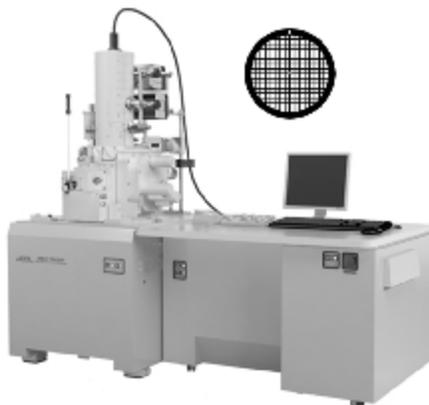


Figura 2.9. Microscopio SEM JEOL y rejilla de cobre recubierta con una capa de carbón (arriba).

2.9.4. Análisis Elemental

El análisis elemental de las NP's-Ag fue desarrollado usando el equipo EDS (Energy-Dispersive Spectrometry) acoplado en el equipo SEM. El análisis EDS nos da un estatus cualitativo y cuantitativo de elementos que podrían estar envueltos en la formación de nanopartículas. Un equipo de la marca Oxford Instrument Xmax acoplado al equipo SEM fue utilizado para verificar la presencia de Ag en las muestras obtenidas (Figura 2.10)



Figura 2.10. Equipo de análisis elemental EDS marca Oxford.

2.10. Caracterización de los nanocompuestos

2.10.1. Análisis FTIR (Fourier Transformed Infrared)

Un equipo de la marca Perkin Elmer (modelo Spectrum 65) fue utilizado. Se realizaron corridas con una longitud de onda entre 4000-600 cm^{-1} en modo ATR (attenuated total reflectance) con una punta de diamante a 12 escaneos por muestra utilizando una resolución de 0.25 cm^{-1} . Muestras solidas en forma de disco con diámetro de 2.5 cm y un espesor de 1 mm fueron utilizadas para obtener espectros IR de cada muestra.

Tabla 2.3. Procedimientos utilizados en DSC y TMDSC.

Nombre	Método
Estándar DSC	<ul style="list-style-type: none"> • Equilibrar a 30°C • Rampa de 30-190°C a 10°C/min • Fin del ciclo de calentamiento
TMDSC	<ul style="list-style-type: none"> • Equilibrar a 30°C • Rampa 30-190°C a 3°C/min • Modulado a $\pm 0.75^\circ\text{C}$ cada 60 s. • Fin del ciclo
Cristalización isotérmica	<ul style="list-style-type: none"> • Isotherma a 100°C por 1 hr • Saltar a 30°C • Rampa de 30-190°C a 10°C/min • Fin del ciclo de calentamiento

2.10.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Termogramas de PLA puro y NCP's de PLA/Ag fueron obtenidos por calorimetría DSC para calcular la temperatura de fusión (T_m), transición vítrea (T_g) y cristalización (T_c) bajo una atmosfera controlada (nitrógeno) utilizando un equipo de la marca TA instruments (modelo Q2000). Los datos obtenidos fueron analizados por el software TA Universal Analysis de la misma compañía. Las muestras de cada NCP fueron pesadas (5-10 mg) y prensadas en una capsula de aluminio. Previo a la toma de mediciones, un primer ciclo de calentamiento fue llevado a cabo para borrar cualquier historial térmico (30-190°C a 60°C/min, manteniendo por

3 min a 190°C la temperatura) [76], en donde las mediciones del segundo ciclo de calentamiento propuestas en la Tabla 2.3 fueron utilizadas con un flujo de nitrógeno de 50 mL/min.

2.10.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Estabilidad térmica y temperatura de descomposición fueron obtenidos mediante un equipo de termogravimetría TA instruments (modelo Q500). La muestra sólida de entre 10-20 mg es colocada en un recipiente de platino utilizando variando la temperatura desde 30°C hasta 600 °C a 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno (60 mL/min).

2.10.4. Análisis Dinámico-Mecánico (DMA)

Propiedades mecánicas en función de la temperatura fueron realizadas en un equipo TA instruments (modelo 2980) en modo dual cantiléver (Figura 17) con cámara de nitrógeno por enfriamiento. Muestras rectangulares con tamaño de 35x15x1.5 mm fueron analizadas comenzando con una temperatura de -70°C llegando hasta 120°C con incrementos de 3°C/min a una frecuencia de 1 Hz.

2.10.5. Difracción de rayos x (WAXD)

Un equipo de difracción de rayos x marca Philips modelo X'Pert (fuente de radiación de rayos-x de Cu K α ; voltaje de 50 kV y corriente de 40 mA) fue utilizado para obtener los picos cristalinos de los nanocompositos de PLA/Ag. Los patrones de difracción fueron tomados en un ángulo 2 θ de entre 7 y 38°.

2.10.6. Reología

Pruebas de reología fueron llevadas a cabo en un reómetro Anton Paar Physica MCR 301 con cámara de flujo convectivo con nitrógeno como atmósfera inerte. El equipo configurado a una temperatura de 180°C y con geometría de platos paralelos (PP25N-SN10488) para probetas sólidas de PLA de 25 mm de diámetro y 1 mm de espesor. La deformación óptima de las muestras se estableció previamente con 1%. El rango de frecuencia dinámica en la cual fueron analizadas las muestras fue de 0.1-250 rad/s. La respuesta del módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G'') y la viscosidad compleja (η^*) a diferentes frecuencias fueron obtenidas.

2.10.7. Pruebas de tracción

Las propiedades tensiles fueron obtenidas en un equipo universal Instron (modelo 3365) con una celda de carga de 5kN. Las dimensiones de cada espécimen que de acuerdo a la norma ASTM-D638 para polímeros semirrígidos fue del tipo V, con un total de 5 repeticiones por cada muestra a una velocidad de 5 mm/min.

2.10.8. Pruebas de permeabilidad O₂

Mediciones de la tasa de transmisión de oxígeno (OTR por sus siglas en inglés) fueron llevadas a cabo en un analizador de permeabilidad de oxígeno Mocon modelo Ox-Tran 2/21 a una temperatura constante de 23°C, 0% de humedad relativa (HR) y una presión de 72.14 cmHg. El instrumento incluye dos compartimentos, separados por una capa de película. El gas de barrido es una mezcla de nitrógeno (98%) e hidrógeno (2%) inyectado en uno de los compartimentos, mientras en el otro compartimento fue inyectado el gas de oxígeno al 100%. Cada muestra de película fue medida en su espesor con un micrómetro antes de ser analizada.

2.10.9. Microscopia Óptica

Un equipo de microscopia de luz polarizada de la marca Carl Seizz (modelo AX10) equipado con una cámara digital marca Sargent Welch fue usado para obtener micrografías de los nano compuestos. Películas delgadas de cada muestra fueron preparadas a una temperatura de 180 °C bajo una atmosfera de nitrógeno. Las películas fueron colocadas en porta muestras de vidrio, las cuales fueron tratadas por recocido a 100 °C a diferentes tiempos para observar el comportamiento de cristalización [77].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de nanopartículas

La Figura 3.1 muestra las diferentes soluciones acuosas sintetizadas conteniendo NP's-Ag con diferente morfología. La síntesis de NE-Ag por el método de reducción química dio un color amarillo intenso (Figura 3.1 izquierda), mientras que la síntesis de NPr'-Ag dio como resultado una solución con tonalidad azul. La coloración obtenida da un indicio de la buena dispersión y estabilización de las NP's-Ag con formas esféricas y prismáticas [78, 79, 80, 69, 46].



Figura 3.1. Muestras sintetizadas de NE's-Ag (izquierda) y NPr's-Ag (derecha).

3.1.1. Espectrofotometría UV-vis

La Figura 3.2 muestra el espectro de absorción UV-Vis de las NP's-Ag con sus respectivos tamaños y formas sintetizadas en solución acuosa. Tal y como lo muestran los autores, la generación de NP's-Ag esféricas puede ser identificada por el espectro UV-Vis a una longitud de onda de entre 400-435 nm [2, 48, 49, 26, 81, 82].

Los espectros de absorción de los NPr's-Ag por UV-vis, muestran picos característicos en la longitud de onda 760 nm (siendo el más intenso) y un pequeño hombro a 330 nm [83]. En la Figura 3.2b, podemos observar que los NPr's fueron sintetizados con éxito al presentar los picos mencionados en investigaciones ya realizadas [45, 80, 48, 84, 49].

Los colores de las NP's-Ag están relacionados a sus propiedades ópticas. Los espectros mencionados fueron monitoreados para observar la evolución de las propiedades de Resonancia Plasmonica Superficial (RPS) en el proceso de conversión de NPr's por fotoconversión de NE's-Ag. El espectro RPS de la solución inicial de NE-Ag's muestra un pico centrado a 413 nm,

típico de las nanopartículas esféricas con tamaño de ~ 30 nm [78, 46, 80, 85]. El color amarillo de la solución acuosa es debido a una intensa banda RPS la cual está en un rango de entre 380 y 420 nm (Figura 3.2a) [79]. Los NPr's-Ag presentan solo 2 picos, el primero a 330 nm y el segundo a 760 nm, los cuales según algunos autores indican la presencia total en formas de NPr's-Ag [48, 78, 85]. El pico a 330 nm es debido al espesor de alrededor de 3 nm de los NPr's-Ag presente en el plano cristalino $\{100\}$, y el pico a 760 nm correspondiente a la alta área superficial en el plano $\{111\}$. Por lo tanto, NP's-Ag con formas esféricas y prismáticas fueron obtenidas con éxito mediante la síntesis en solución acuosa.

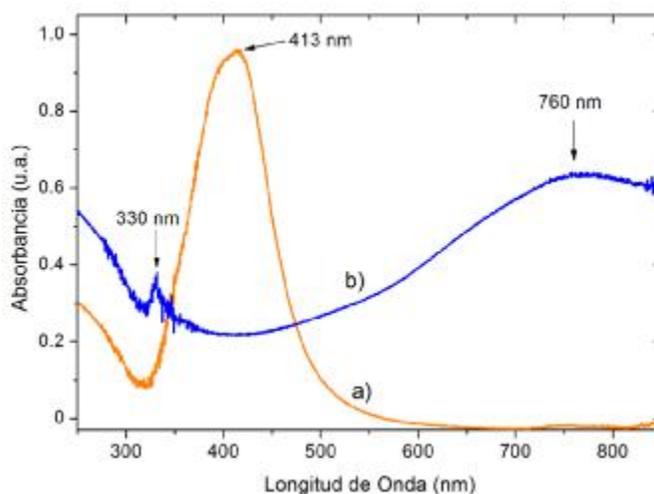


Figura 3.2. Espectros de absorción de las NP's-Ag sintetizadas: a) NE's y b) NPr's.

3.1.2. Microscopia SEM

En las Figura 3.3 y 3.4 se observan imágenes obtenidas mediante microscopia SEM con sus respectivos histogramas de análisis dimensional. De acuerdo a la Figura 3.3a, nanopartículas con morfología esférica son obtenidas mediante la síntesis en medio acuoso con una distribución de tamaños regular, ya que en su mayoría son contabilizadas NE's de alrededor de ~ 10 nm y se alcanza a notar NE's de alrededor de ~ 50 nm. Se realizó un histograma del diámetro de cada una de las NE's-Ag observadas utilizando el software "Image J". En promedio NE's de 7.8 nm de diámetro y una desviación estándar de 4.7 nm son obtenidas de la síntesis con citrato de sodio y NaBH_4 . Estos resultados están en acuerdo con los obtenidos en espectroscopia UV-vis, ya que se obtienen formas esféricas de tamaño homogéneo.

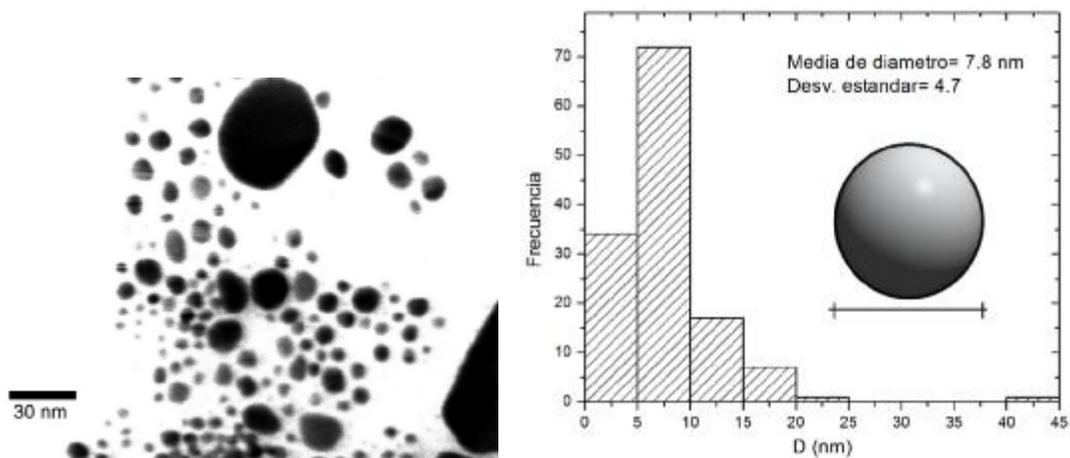


Figura 3.3. Micrografías STEM de las NE's-Ag. a) Morfología de las nanopartículas, b) histograma de la distribución de tamaño de los NE's.

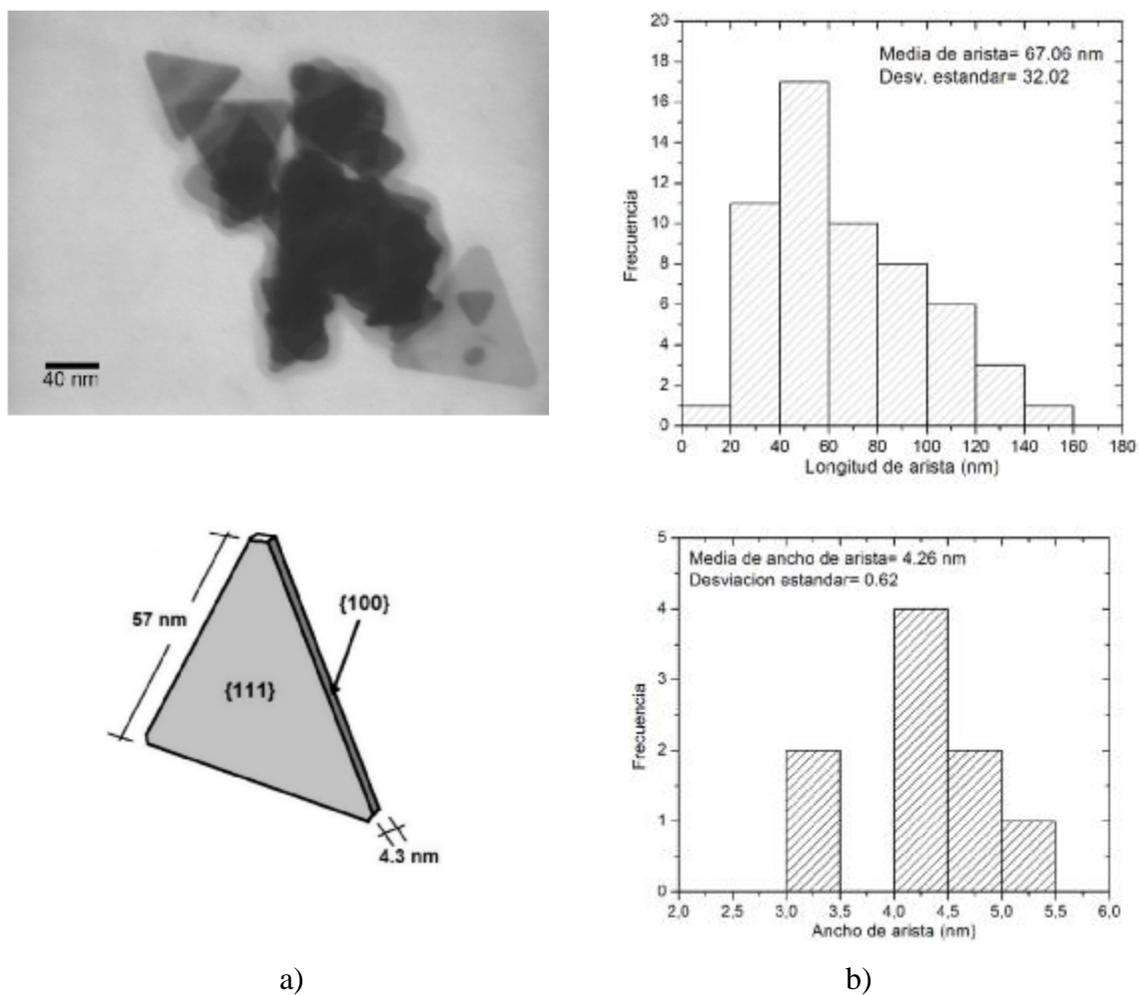


Figura 3.4. Micrografías SEM de las NPr's-Ag. a) Morfología de las NP's con forma de prisma triangular, b) Histograma de la distribución de tamaño de los NPr's.

En la Figura 3.4a, se observan nanopartículas con una morfología triangular apilándose una encima de otra y algunos más suspendidos sin aglomerarse, tal y como algunos autores mencionan [86]. La Figura 3.4b, muestra los histogramas de las mediciones realizadas a imágenes obtenidas del microscopio SEM, en donde el histograma superior pertenece a datos relativos a el largo de arista (57 nm) y la grafica inferior a datos del espesor de NPr'-Ag (4 nm). En la Figura 3.4a inferior se elaboró un esquema de la forma de NPr's con las dimensiones obtenidas de largo y ancho de arista. Por otro lado, en la imagen se logra observar un espesor muy delgado similar a una lamina, lo cual de acuerdo a Vang Dong y col. este tipo de geometría tiene influencia significativa sobre algunas propiedades, por ejemplo en pruebas de actividad antibacterial mostraron que nanoprismas triangulares similares a los sintetizados en esta investigación tienen una gran actividad antibacterial comparadas con nanopartículas esféricas debido a su estructura geométrica correspondiente al plano cristalino {111} como se observa en la Figura 3.4a inferior [85].

3.1.3. Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

La Figura 3.5 muestra las gráficas realizadas de la medición de las NE's y NPr's de plata en el equipo DLS. Como se observa en la Figura 3.5a, dos picos a ~2 nm y ~35 nm son observados en NE's-Ag, los dos picos son debido a la dispersión de tamaños obtenidos en esos rangos. La Figura 3.5b también muestra 2 picos en las muestras de NPr's-Ag, pero con un tamaño de pico más intenso a ~57 nm. Se puede concluir que los resultados obtenidos por UV-Vis, SEM y DLS presentan tamaños y formas similares, aseverando que tamaños nanométricos con formas regulares fueron obtenidos.

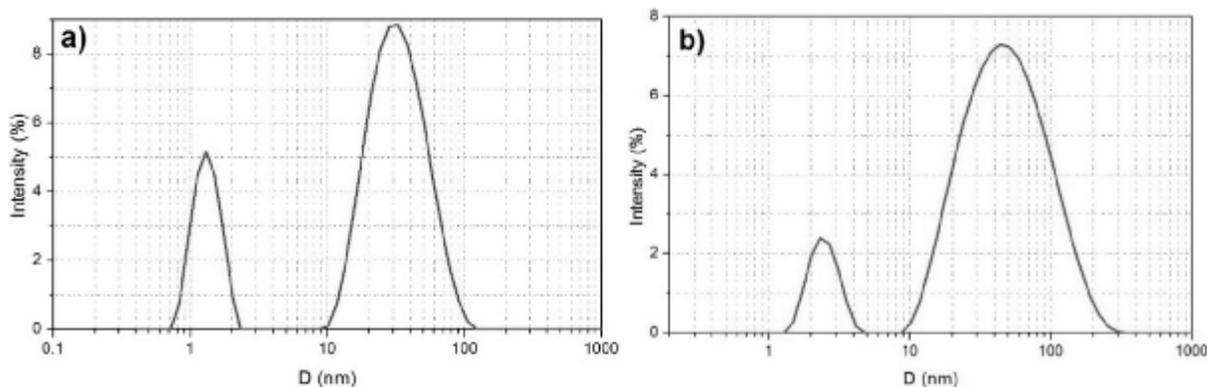


Figura 3.5. Gráficas obtenidas del análisis DLS. a) NE-Ag, b) NPr-Ag.

3.1.4. Análisis Elemental

El espectro EDS de la Figura 3.6, muestra los picos asociados con plata elemental en muestras sintetizadas de NP's-Ag a 3 keV lo cual confirma la formación de nanopartículas de plata. Generalmente los nanocristales de plata muestran el típico pico de absorción óptico aproximadamente a 3 keV debido a la resonancia plasmonica superficial [87]. Picos correspondientes a carbón (C) y cobre (Cu) están presentes debido a los elementos del recubrimiento de carbón de la rejilla de Cu preparada en las mediciones del equipo SEM [85].

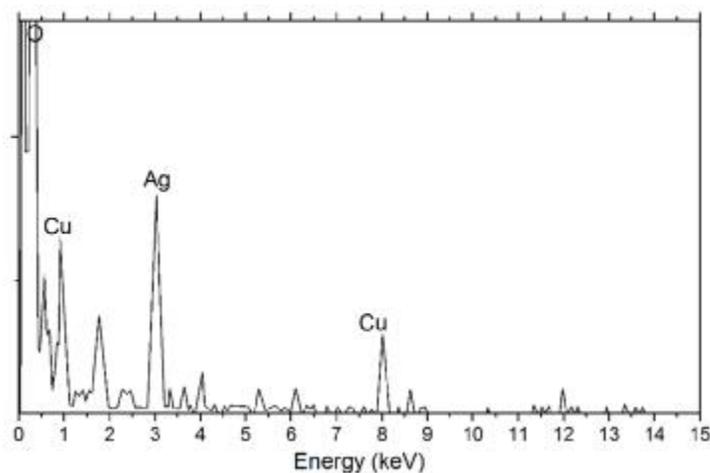


Figura 3.6. Análisis elemental (EDS) de NP's-Ag.

3.2. Caracterización de nanocompositos de PLA

3.2.1. Procesabilidad (Torque)

El reómetro de torque evalúa el comportamiento de flujo de mezclas poliméricas y compositos, el cual es usado en laboratorios que investigan el procesamiento de polímeros, siendo una herramienta de interés en control de calidad y desarrollo de producto. El torque producido por la resistencia del material a la acción de corte es un indicador indirecto del esfuerzo de corte y la velocidad del rotor es un indicador indirecto de la velocidad de corte [88].

Para examinar el efecto de las NE's-Ag y el plastificante GTA en las condiciones de mezclado por el proceso de fusión por calor (180°C), fueron tomados datos del torque vs tiempo de mezclado de la cámara de mezclado Brabender y presentados en la Figura 3.7. En general, dos picos específicos se revelan en las gráficas de torque. El primer pico indica un incremento en el torque, formado en los primeros 50 segundos, indicando una compactación de los pellets y

disminución de la temperatura interna en la cámara de mezclado. En el segundo pico la cámara de mezclado alcanza la temperatura final y los pellets son compactados, fundidos y seguidos por enredamientos de las cadenas poliméricas. Después, el polímero y relleno comienzan a ganar movilidad en sus cadenas debido a un incremento en el volumen libre y comienza a fluir.

Como se destaca en la gráfica, existe una disminución en el esfuerzo de torque utilizando NE's-Ag (Figura 3.7a), mientras que al agregar el plastificante GTA el torque baja aún más (Figuras 3.7b). De acuerdo a Xie y col., una posible explicación de la caída en la viscosidad es debido a la distribución uniforme extendida de nanopartículas esféricas con tamaños inferiores a 100 nm sobre la matriz de PLA actuando como "rodamientos esféricos" reduciendo la interacción entre capas de polímero fundido [89].

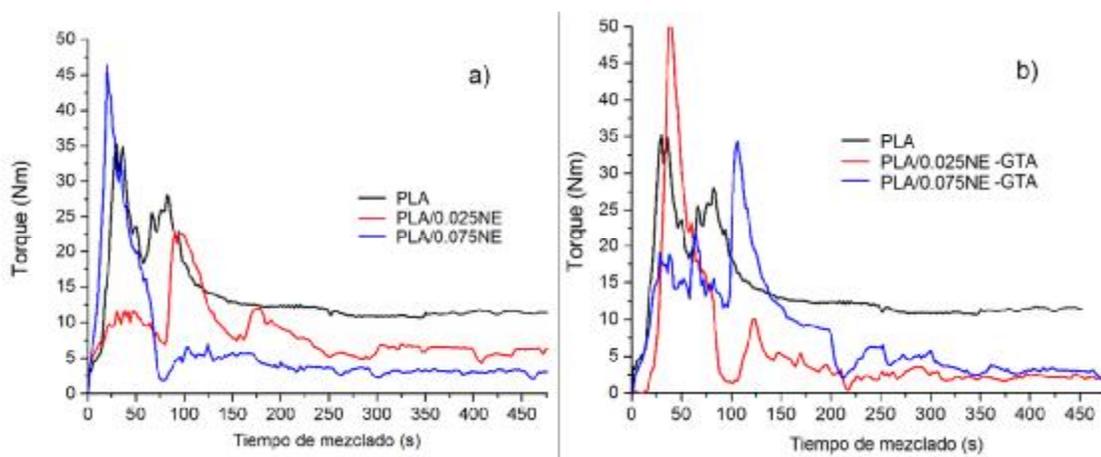


Figura 3.7. Curvas de torque de la cámara de mezclado Brabender por fusión a 180°C y 50 rpm para nanocompositos de PLA. a) PLA/NE's-Ag y b) PLA/NE's-Ag-GTA.

3.2.2. Propiedades ópticas

La Figura 3.8 muestra los espectros de absorción de la longitud de onda 250-800 cm^{-1} para Ag-NP's en un medio acuoso y nanocompositos PLA/NP's-Ag-GTA a diferentes niveles de concentración de NP's-Ag disueltas en cloroformo. En el área de partículas metálicas es muy conocido que partículas de tamaño nanométrico exhiben propiedades ópticas únicas causadas por la oscilación colectiva de electrones de conducción el cual es llamado resonancia plasmónica superficial (RPS). El espectro RPS de la solución inicial amarillenta de NE's-Ag muestra un solo pico centrado a 413.3 nm, típico de nanopartículas esféricas monodispersas con tamaño de ~ 30 nm [90, 84, 46, 80]. Como se mencionó anteriormente en los resultados de caracterización de NE's-Ag, el color amarillo intenso de la solución es debido a su intensa banda de absorción

RPS, la cual depende del método de preparación, con un intenso pico en el rango 380-420 nm [79]. Por ejemplo, el PLA puro al ser transparente o translucido no revela picos de absorción. Por otro lado, la Figura 3.8a muestra el aspecto de las muestras de PLA con diferentes porcentajes de peso de NE's-Ag, en donde el color amarillo típico de las NE's-Ag es evidente a mayores concentraciones. Además, los nanocompositos de PLA fueron diluidos con cloroformo para analizar sus propiedades ópticas por la técnica UV-vis. Las muestras diluidas con 0.05, 0.075 y 0.1% de NE's-Ag presentan un solo pico alrededor de los 400 nm de longitud de onda, corroborando así la presencia de NE's-Ag encapsuladas dentro de la matriz de PLA. Los niveles de concentración bajos de NE's-Ag en la matriz de PLA pueden dar como resultado la ausencia del pico RPS como se observa en la Figura 3.8b, donde la intensidad del pico RPS es linealmente disminuida con el decremento de las NE's-Ag.

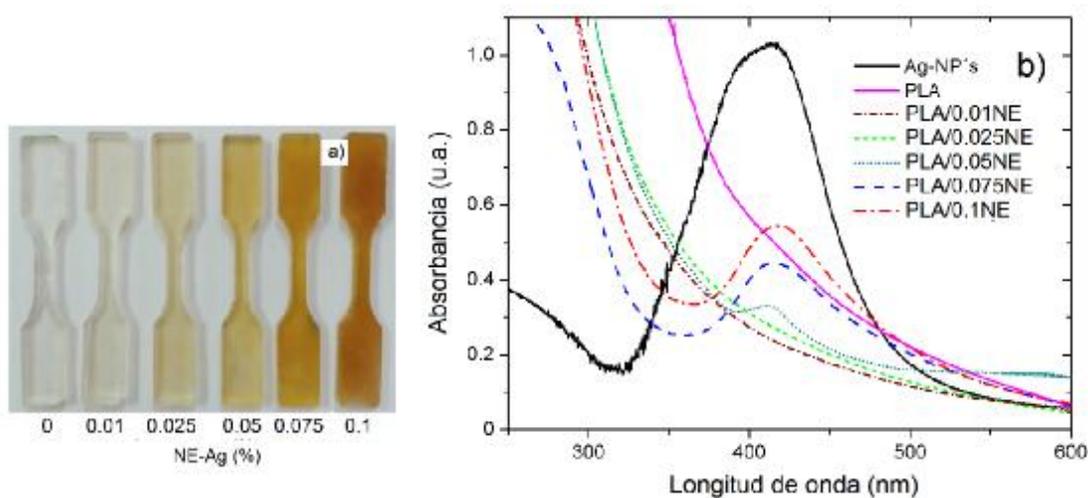


Figura 3.8. a) apariencia de los nanocompositos de PLA con diferentes concentraciones de NE-Ag. b) espectro de absorción UV-vis de PLA puro y NE's-Ag dispersas en agua y PLA.

En un detallado análisis de NP's-Ag en una matriz polimérica, Siddiqui y col. (2015) fueron capaces de obtener una gran cantidad de información sobre las propiedades físicas a una específica longitud de onda en el análisis UV-vis. Por lo tanto, es posible obtener el tamaño promedio y forma de nanopartículas metálicas aplicando una expresión empírica de una correlación con la RPS, expresada como [28]:

$$d(\text{nm}) = A + B\lambda_{\text{max}} + C\lambda_{\text{max}}^2 \quad (2.1)$$

Donde, λ_{max} es el pico principal de la longitud de onda de RPS, $A=-653.71$, $B=2.375$ and $C=-0.00174$. Así, la Tabla 3.1 compara los resultados obtenidos de los datos experimentales y la Ecuación 50. Basados en los resultados del espectro NE's-Ag en medio acuoso, el tamaño promedio obtenido de partícula (de acuerdo a la Ecuación 50) fue de 30.6 nm, el cual es corroborado con la forma esférica y distribución de tamaño obtenida por SEM en la Figura 3.3. De forma interesante, nanocompuestos de PLA con 0.1, 0.075 y 0.05% de NE-Ag tienen un tamaño de partícula de 36.0, 31.3 y 31.2 nm, respectivamente (Tabla 3.1). El ligero incremento en el tamaño de nanopartícula puede ser una consecuencia de los cambios en el índice de refracción del medio cuando es transferido de agua ($n=1.343$ a 400 nm) a PLA ($n=1.475$ a 400 nm), además de que al aumentar el concentrado de NE-Ag se obtengan ligeros aglomerados. Adicionalmente, los cambios en el pico RPS han sido explicados desde la interacción dipolo-dipolo entre las nanopartículas vecinas, debido a una disminución de la distancia media entre nanopartículas [91]. Por lo tanto, asumiendo un arreglo cercano de NE's-Ag en el nanocompuesto, la distancia mínima interparticular "s" puede ser estimada de la relación:

$$s = R \left(\sqrt[3]{\frac{F}{f}} - 1 \right) \quad (2.2)$$

Donde R es el diámetro promedio de partícula y F es igual a 0.638 (la fracción máxima de volumen aleatoriamente empaquetada). Basados en esta relación podemos observar la distancia mínima interparticular de 30.8 nm en muestras con alto contenido de NE's-Ag (0.1%) y 91.6 nm en las muestras con bajos niveles de partículas (0.01%). Este incremento podría ser asociado con la baja cantidad de NE's-Ag en el PLA. Estos resultados indican que el método de transferencia de NE's-Ag de un medio acuoso a un polímero por el proceso de fusión no se induce la aglomeración o crecimiento de las nanopartículas en el PLA. Más aun, el aumento en el ancho máximo en la altura media (FWHM por sus siglas en inglés) es indicativo de una buena dispersión de las NE's-Ag en el medio [28]. De acuerdo a los resultados de la FWHM en la Tabla 3.1, es posible mantener una buena dispersión de las NE's-Ag cuando son transferidas del medio acuoso a la matriz de PLA, lo cual concuerda con los resultados de tamaño obtenido.

Tabla 3.1. Propiedades ópticas de datos experimentales obtenidos por espectroscopia UV-vis de NE's-Ag en solución y PLA.

muestra	pico RPS (nm)	Diámetro de partícula* (nm)	FHWM de ajuste gaussiano (nm)	s (nm)
Ag-NP's en solución	413.3	30.6	52.7	
PLA/0.1NE-GTA	419.2	36.0	51.9	30.8
PLA/0.075NE-GTA	414.0	31.3	51.3	32.6
PLA/0.05NE-GTA	413.9	31.2	27.3	41.7
PLA/0.025NE-GTA	-	-	-	60.0
PLA/0.01NE-GTA	-	-	-	91.6

* Ecuación 2.1

3.2.3. Análisis FTIR

En la Figura 3.9 se muestran los espectros FTIR completos de los nanocompuestos de PLA a diferentes números de onda ($4000-600\text{ cm}^{-1}$), el cual muestra las regiones principales en PLA. En un estudio realizado por Al-Itry y col., la degradación del PLA fue estudiada por FTIR antes y después de ser procesada por fusión. En su estudio mencionan que la intensidad del pico a 1630 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de enlace H-O-H, en donde sugieren que la ausencia de este pico es indicativo de una degradación térmica por escisiones de cadenas en el enlace C-O [18]. En la muestra de PLA puro no existe el pico a 1630 cm^{-1} , lo que sugiere una degradación térmica en el proceso de fusión del polímero, lo cual es independiente del sistema binario o ternario.

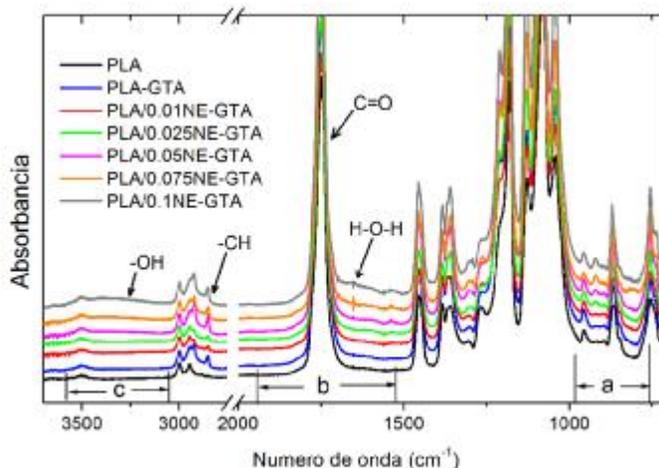


Figura 3.9. Evolución del espectro FTIR de nanocompuestos de PLA/NE-GTA en vista 3D con: a) región de grupo hidroxilo; b) región grupo carbonilo; c) región cristalina.

Con la finalidad de verificar los cambios en la estructura de cristal (cristalinidad y morfología cristalina) del PLA, se llevaron a cabo estudios por esta técnica. Estudios previos en PLA han reportado que la espectroscopia FTIR, en combinación con la técnica DSC, es altamente sensible a la conformación de las cadenas y empaquetamiento en la región 1000-800 cm^{-1} [14, 92, 93]. Por lo tanto, la Figura 3.10 muestra el espectro FTIR de nanocompuestos de PLA con y sin plastificante GTA en el número de onda 1000-800 cm^{-1} . La banda de absorción cristalina ha sido reconocida como la característica conformación de cadenas de cristales α del PLLA con el modo balanceo CH_3 y sensible a la conformación hélice 10_3 la cual es asignada al acoplamiento de el estiramiento C-C de la cadena principal [92, 94]. El pico más intenso está localizado a 871 cm^{-1} , el cual es asignado al estiramiento $\nu\text{C-COO}$ relacionado a conformación hélice 10_3 similar a la banda a 921 cm^{-1} [92, 94]. Más aún, la banda a 956 cm^{-1} está relacionada a la fase amorfa desordenada. De acuerdo a Radjabian y col. (2010), durante el proceso de cristalización del PLLA la banda a 921 cm^{-1} incrementa mientras la intensidad de la banda amorfa 955 cm^{-1} disminuye [92]. Por consiguiente, los cambios de área sincronizados de las bandas amorfas y cristalizadas nos ayudan a obtener la cristalinidad total de las muestras utilizando la siguiente ecuación [92]:

$$X_c (\%) = \frac{I_{921}}{I_{921} + I_{955}} \times 100 \quad (2.3)$$

Donde I_{921} y I_{955} indica el área cristalina y amorfa de las bandas respectivamente. Por lo tanto, los espectros de la Figura 3.10 muestran la ausencia de la banda 921 cm^{-1} en el PLA puro, lo cual es típico de una estructura amorfa. En la Figura 3.10a es posible observar la aparición de la banda a 921 cm^{-1} inducida por la modificación de cristales en el PLA (forma α), la cual es incrementada por el aumento en el contenido de NE's-Ag en la matriz de PLA. Por otro lado, una mayor intensidad en el pico cristalino es obtenido con la incorporación del plastificante GTA en el sistema binario (Figura 3.10b). Como se muestra en la Tabla 3.2, existe una clara tendencia en el aumento de la cristalinidad del PLA cuando el plastificante GTA es añadido a la matriz. En conclusión, a escala macromolecular hay cambios significantes en la estructura de las cadenas del PLA observado por espectroscopia FTIR en el proceso de conformación del hélice 10_3 . Es importante mencionar que la técnica FTIR para obtener el índice de cristalinidad es meramente comparativa, ya que la manera más adecuada de obtener estos valores es por la técnica DSC y XRD.

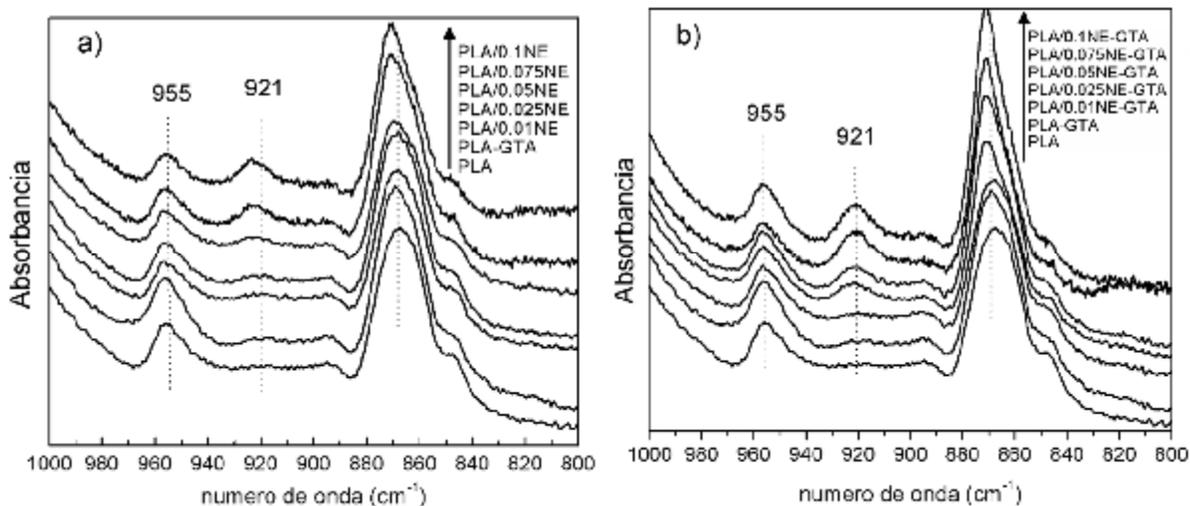


Figura 3.10. Espectros FTIR en la región $1000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ de muestras PLA/NE's-Ag a) sin y b) con plastificante GTA.

Tabla 3.2. Valores del porcentaje de cristalinidad (X_c) obtenido por FTIR en muestras de PLA con NE's-Ag.

Contenido de NE's-Ag	X_c (%)	
	PLA/NE's-Ag	PLA/NE's-Ag-GTA
0	0.3	1.8
0.01	8.2	4.3
0.025	9.5	26.1
0.05	22.4	29.0
0.075	36.8	56.0
0.1	46.0	49.5

3.2.4. Calorimetría DSC

3.2.4.1. Calorimetría DSC de nanocompuestos PLA/NE-Ag

La Figura 3.11 ilustra una comparación del análisis DSC del comportamiento térmico de nanocompuestos de PLA por el proceso de fusión y el efecto de nucleación y plastificación fueron analizados. El resultado más sorprendente de los datos es el cambio de la T_g a bajas temperaturas con la incorporación de 10 ppc de plastificante GTA, sugiriendo un polímero más flexible a temperatura ambiente, en el caso de mezcla ternaria (Figura 3.11b). De acuerdo a la ecuación de Fox (Ecuación 1.13) podemos predecir la T_g de la mezcla de un polímero utilizando una ecuación, por lo tanto en la Figura 3.12 se observa la T_g experimental o real de la mezcla de PLA con plastificante GTA y la teórica siguiendo el mismo patrón de disminución. Como es de

esperarse, por encima de la T_g el PLA muestra la típica curva de la temperatura de cristalización (T_c) alrededor de 100°C . No obstante, con la adición de NE's-Ag estos valores disminuyen aún más que con la adición del plastificante GTA, por ejemplo la mezcla binaria de PLA con 0.1% de NE's-Ag tiene una caída de 8°C en la T_g y 15°C en la T_c el cual a su vez es disminuido aún más cuando entra en juego el plastificante GTA disminuyendo hasta 24.2°C la T_g y 30°C la T_c (Tabla 3.3). La disminución de estos parámetros está relacionada con el incremento en la movilidad de las cadenas promovida por un aumento en el volumen libre por encima de la T_g ; Por lo tanto la T_g juega un papel clave en la determinación de la cristalización de los nanocompuestos de PLA. Por ejemplo, los nanocompuestos plastificados muestran un pico de cristalización amplio en el rango de $70\text{-}99^\circ\text{C}$. Esto puede ser explicado desde el punto de vista del bajo peso molecular del GTA (218 g/mol) y la facilidad para penetrar dentro de las cadenas del PLA y consecuentemente una mejor compatibilidad y miscibilidad [95]. Por otro lado, el punto de fusión de los nanocompuestos de PLA comienza en 160°C , comparado con el PLA puro a 175°C , el cual podría ser considerado al momento de configurar los parámetros del proceso de extrusión variando la temperatura.

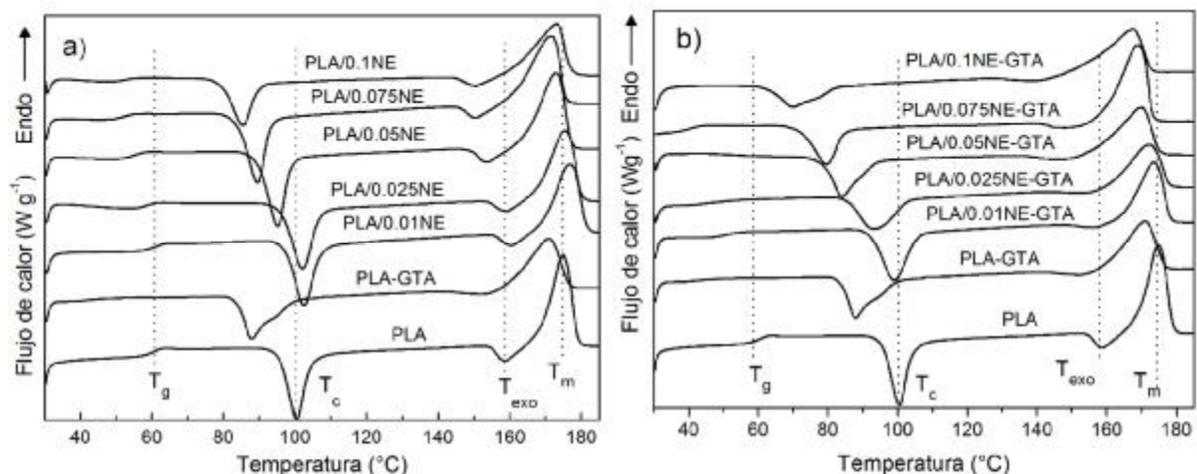


Figura 3.11. Termogramas DSC del PLA puro y los nanocompositos PLA/NE-Ag tomados del segundo ciclo de calentamiento ($10^\circ\text{C}/\text{min}$): a) sin plastificante y b) con plastificante GTA.

En la Tabla 3.3 son enlistadas las principales propiedades térmicas de los nanocompuestos del PLA, donde las entalpías (DH) de cada muestra son medidas para obtener el índice de cristalinidad (X_c) de acuerdo a la Ecuación 1. Podemos observar una disminución de DH_c en los nanocompuestos de PLA con la excepción de muestras con bajo contenido de NE's-Ag, 0.025%

(39.1 J/g) y 0.05% (38.9 J/g), en comparación con el PLA puro (38 J/g). Sin embargo, la muestra de PLA puro es relativamente amorfa con 2.3% de fase cristalina cuando es procesada por fusión de acuerdo a los resultados de la Tabla 3.3. Existe una clara tendencia de incrementar el grado de cristalinidad cuando las NE's-Ag son añadidas, alcanzando un valor máximo de 12.1% en la mezcla binaria (PLA/0.075NE) y 21.2% para el sistema ternario (PLA/0.075NE-GTA). Como fue anticipado, hay una clara tendencia entre los resultados obtenidos de cristalinidad en análisis FTIR y DSC. Estos incrementos en cristalinidad son atribuidos al efecto nucleante de las dispersadas y muy pequeñas NE's-Ag (asumiendo que el tamaño de partícula obtenido por SEM es de 8 nm), dando una alta área superficial en contacto con las cadenas poliméricas, el cual provee un núcleo heterogéneo el cual reduce el tamaño de esferulita o cristal. Una reducción de la T_g y altos índices de cristalinidad son de gran interés desde el punto de vista industrial, ya que conlleva a mejores propiedades mecánicas en el polímero [96].

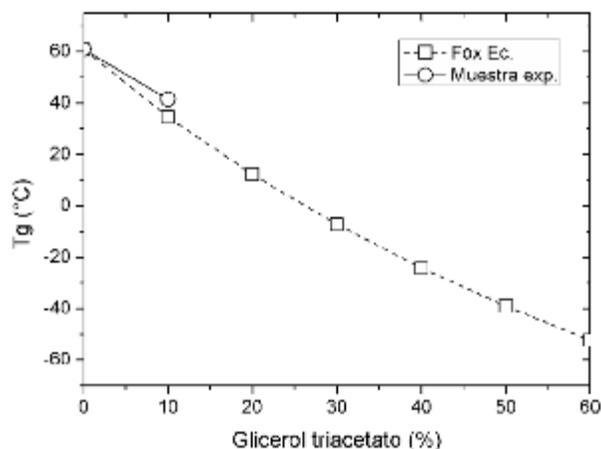


Figura 3.12. Comparación de la T_g experimental vs la teórica obtenida por la ecuación de Fox.

El PLA puede ser cristalizado en diferentes estructuras cristalinas (α , α' , β y γ), las cuales dependen sobre las condiciones de cristalización, siendo la forma α (celda unitaria ortorrómbica) la más común con valores altos en las propiedades de barrera y modulo comparados con la menos ordenada forma α' con valores de elongación a la ruptura altos [11, 97]. De la Figura 3.11, el PLA puro muestra un pico exotérmico ($T_{exo}=158^\circ\text{C}$) o recristalización antes del pico de la temperatura de fusión (178°C), el cual es relacionado a la fase de transición y reorganización de los inestables y desordenados cristales α' en los más ordenados cristales α para obtener el pico de fusión final [98]. El mecanismo de reorganización es descrito desde la fusión de la forma α' seguido por la transformación a cristales α y la transformación directa de cristales α' en

cristales α dentro de una transformación en estado sólido-sólido [99]. Este pico exotérmico parece disminuir con el contenido de NE's-Ag y tiende a desaparecer con la inclusión del plastificante GTA, indicando una transición de fase de cristales α' a cristales α en T_{exo} .

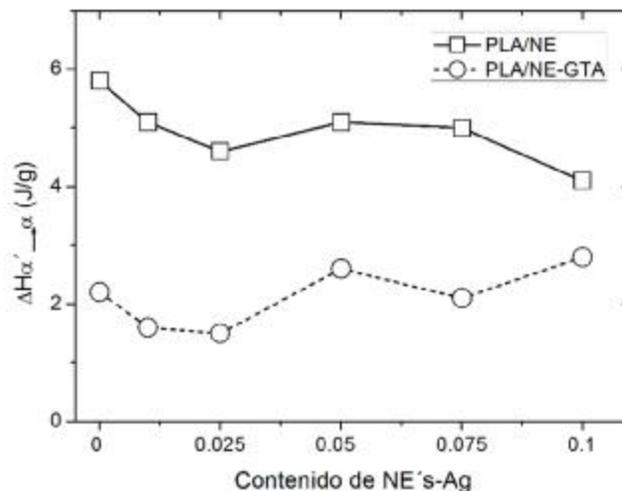


Figura 3.13. Efecto del contenido de NE's-Ag sobre las transiciones de fase de cristales $\alpha' \rightarrow \alpha$.

Tabla 3.3. Resultados DSC del PLA puro y los nanocompuestos PLA/Ag-NE.

Muestra	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	$\Delta H_{\alpha' \rightarrow \alpha}$ (J/g)	X_c (%)
PLA	61.0	100.4	38.0	174.8	40.1	5.8	2.3
PLA-GTA	41.5	87.8	32.9	171.0	36.0	2.2	3.7
PLA/0.01Ag	62.0	102.5	37.2	176.8	38.6	5.1	1.5
PLA/0.025Ag	58.6	102.0	39.1	175.3	41.8	4.6	2.9
PLA/0.05Ag	55.1	95.1	38.9	172.7	44.4	5.1	5.9
PLA/0.075Ag	52.8	89.5	36.2	171.5	47.6	5.0	12.1
PLA/0.1Ag	53.0	85.4	28.0	172.9	36.4	4.1	9.0
PLA/GTA-0.01Ag	50.1	98.9	36.9	173.5	39.5	1.6	3.1
PLA/GTA-0.025Ag	44.3	93.4	30.7	172.1	34.3	1.5	4.2
PLA/GTA-0.05Ag	39.7	84.0	30.2	169.7	37.3	2.6	8.5
PLA/GTA-0.075Ag	39.8	79.5	24.4	168.5	44.1	2.1	21.1
PLA/GTA-0.1Ag	36.8	70.0	23.3	167.3	39.5	2.8	19.2

En la Figura 3.13 se comparan los cambios en las entalpias en las transiciones exotérmicas $\alpha' \rightarrow \alpha$ ($\Delta H_{\alpha' \rightarrow \alpha}$) de nanocompuestos para demostrar el potencial efecto del contenido de NE's-Ag en el ordenamiento de cristales α , especialmente en el sistema ternario. Los cambios estructurales

reflejan que las NE's-Ag tienen un efecto nucleante, lo cual es importante durante el proceso de cristalización actuando como agente nucleante heterogéneo. En el mismo sentido, el plastificante promueve la movilidad de las cadenas para acelerar el crecimiento de los cristales y así obtener cristales más compactos y ordenados.

3.2.4.2. Calorimetría DSC de nanocompuestos PLA/NPr-Ag

Las muestras de PLA con nanoprismas de plata (NPr'-Ag) fueron analizadas al igual que las NE-Ag para comparar sus principales propiedades térmicas, utilizando solo cantidades por debajo de 0.01% en peso ya que como se explicó en el capítulo de procesado existieron problemas para lograr un buen mezclado en el método por solvente. La tendencia en la disminución de la T_g es evidente debido a que el tamaño del relleno en escala nanométrica sigue siendo clave en la disminución de la T_g tal y como se explicó en los resultados con NE-Ag. Al igual que la T_g los parámetros T_c y T_f disminuyen como resultado de una mayor movilidad de las cadenas poliméricas (Figura 3.14).

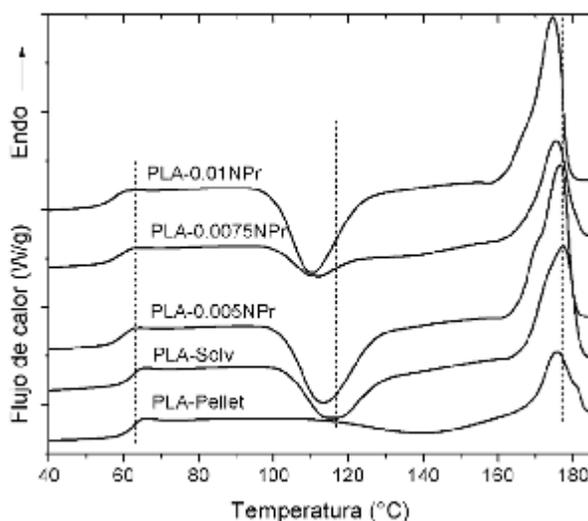


Figura 3.14. Termogramas DSC del PLA puro y los nanocompositos PLA/Ag-NPr tomados del segundo ciclo de calentamiento (10°C/min).

En la Tabla 3.4, los resultados finales de calorimetría son enlistados para nanocompuestos de PLA/NPr-Ag. Las entalpias de cristalización (DH_c) presentan un ligero aumento en comparación con el PLA puro (31.5 J/g). Como era de esperarse, la tendencia de incrementar el grado de cristalinidad cuando las NPr's-Ag son añadidas es ligeramente notorio, alcanzando un valor máximo de 11.2% en la muestra de 0.01% de contenido de NPr-Ag. Estos incrementos en

cristalinidad son atribuidos al efecto nucleante de las dispersadas y muy pequeñas NPR's-Ag, dando una alta área superficial en contacto con las cadenas poliméricas, el cual provee un núcleo heterogéneo reduciendo el tamaño de esferulita o cristal.

Tabla 3.4. Resultados DSC del PLA puro y los nanocompositos PLA/Ag-NPr.

Muestra	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH _c (J/g)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
PLA-Pellet	62.9	139.6	175.5	11.8	17.6	6.2
PLA-solv	62.5	116.0	177.2	31.5	32.4	1.0
PLA/0.005NPr	60.3	113.1	176.4	36.6	40.5	4.2
PLA/0.0075NPr	59.3	111.6	175.4	17.6	28	11.2
PLA/0.01NPr	57.6	110.3	174.6	37.0	43.0	6.5

3.2.5. Calorimetría TMDSC

3.2.5.1. TMDSC de nanocompositos PLA/NE-Ag

Como se mencionó anteriormente en el marco teórico (Capítulo I) de este documento, la técnica TMDSC es capaz de revelar ciertas transiciones que no son posible de observarse por la técnica DSC, por ejemplo un análisis más detallado de la T_g. En la Figura 3.15 son presentados los termogramas del PLA puro y PLA/NE's-Ag utilizando formas esféricas. La Figura 3.15a revela la misma tendencia en el decremento de la T_g junto con la temperatura de cristalización cuando el contenido de NE's es incrementado gradualmente, lo cual concuerda con los resultados de la técnica estándar DSC. En la Tabla 3.5 se enlistan los resultados obtenidos, donde una disminución de hasta ~30°C en la T_c y ~22°C en la T_g es obtenida utilizando 0.1% de NE-Ag en la matriz de PLLA. Además, utilizando las entalpias de cristalización y fusión de los termogramas de capacidad calorífica total se calcularon los porcentajes de cristalinidad, en donde un incremento es gradualmente alcanzado en sistemas ternarios PLA/NE-Ag-GTA. Los resultados muestran la misma tendencia de la técnica estándar DSC, sin embargo como se mencionó en capítulos anteriores, es por las transiciones de fase en la región de la T_g que se utilizó la técnica TMDSC.

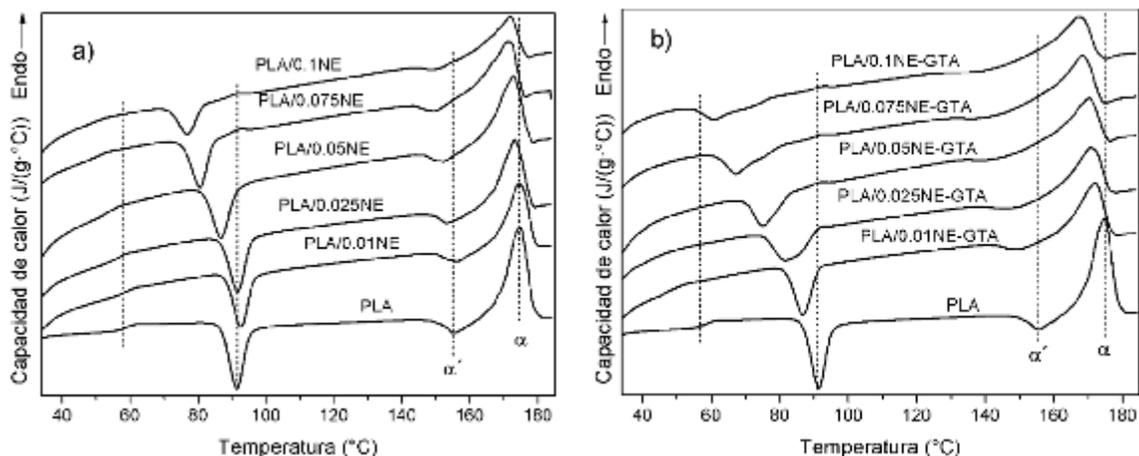


Figura 3.15. Capacidad de calor total de las muestras de PLA/NE-Ag por la técnica TMDSC (3°C/min, con modulaciones a $\pm 0.75^\circ\text{C}$ cada 60 s).

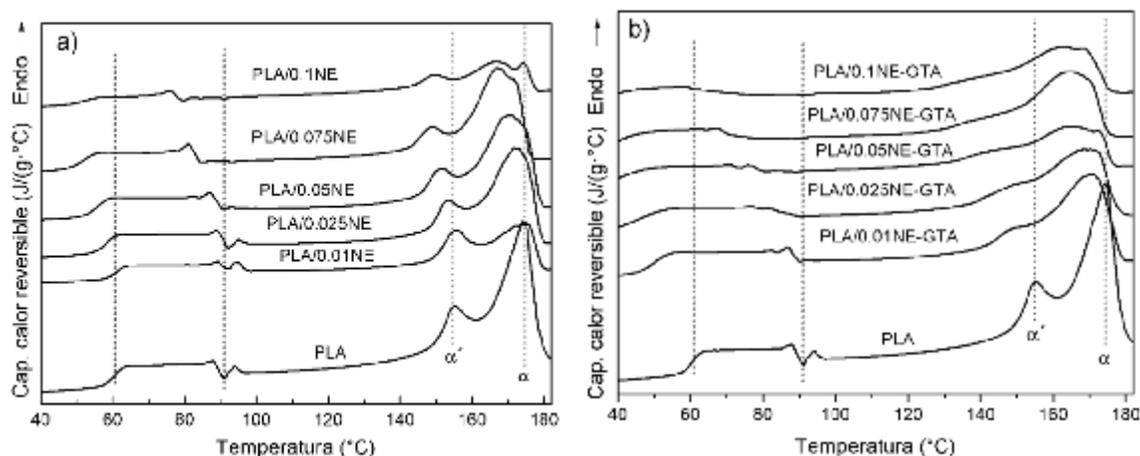


Figura 3.16. Capacidad de calor reversible de nanocompuestos de PLA/NE-Ag a una velocidad de calentamiento de 3°C/min, amplitud modulada de $\pm 0.75^\circ\text{C}$ cada 60 segundos.

El componente reversible de las termogramas de capacidad calorífica en TMDSC muestran la fusión de los cristales dentro de la matriz polimérica, siendo el resultado de transiciones polimórficas cristalinas del PLA [100]. En los termogramas de capacidad calorífica reversible de la Figura 3.16 se aprecia un pequeño pico endotérmico a 155°C justo antes del pico de fusión (175°C) el cual es atribuido a la presencia de cristales tipo α' [97, 56, 14]. El contenido relativo de fase α de los cristales (X_α) en los nanocompuestos de PLA fue calculado con la siguiente ecuación:

$$X_\alpha = \frac{A_{HT\alpha}}{A_{HT,\alpha} + A_{LT,\alpha}} \quad (2.4)$$

Donde $A_{HT\alpha}$ y $A_{LT\alpha}$ son el área de los picos de fusión de cristales α y α' a temperaturas altas y bajas (subíndices HT y LT (HT=high temperature y LT=low temperature)). Tomando en cuenta este parámetro, se procedió a calcular la proporción de fase cristalina α y α' utilizando el software PeakFit mediante una deconvolución Gaussiana para obtener los porcentajes del tipo de cristal de cada muestra. De acuerdo a la Tabla 3.5, el tipo de cristales α presente en el PLA puro es de alrededor del 70% del total, siendo menor al compararlo con los resultados de muestras con NE's-Ag y el plastificante GTA, lo cual indica la abundancia de sitios nucleantes facilitando un mejor proceso de cristalización.

Tabla 3.5. Principales propiedades terminas obtenidas por la técnica TMDSC de las muestras de PLA con nanopartículas esféricas y plastificante GTA.

Muestra	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	$X\alpha$	$X\alpha'$	ΔC_p (J/g·°C)	FMA (%)	FRA (%)
PLA	58.7	91.4	174.8	34.2	39.4	5.0	0.70	0.30	0.520	94.5	0.5
PLA/0.01NE	59.4	92.6	174.5	23.2	30.6	8.0	0.61	0.39	0.360	66.7	25.3
PLA/0.025NE	56.3	91.6	173.2	24.1	33.8	10.5	0.78	0.22	0.456	84.4	5.1
PLA/0.05NE	53.4	86.7	172.8	25.0	38.7	14.7	0.80	0.20	0.448	82.9	2.4
PLA/0.075NE	50.0	80.6	171.3	21.9	39.0	18.4	0.82	0.18	0.388	71.9	9.7
PLA/0.1NE	43.0	76.9	171.8	13.9	30.0	17.4	0.79	0.21	0.206	38.2	44.4
PLA/0.01NE-GTA	47.4	86.8	172.2	21.0	31.3	12.3	0.80	0.20	0.416	77.0	10.7
PLA/0.025NE-GTA	42.1	82.0	170.7	19.9	29.9	11.9	0.81	0.19	0.334	61.8	26.3
PLA/0.05NE-GTA	37.8	75.2	170.2	17.2	34.7	21.0	0.95	0.05	0.281	52.0	27.0
PLA/0.075NE-GTA	36.6	67.4	168.3	17.4	39.4	26.3	0.87	0.13	0.298	55.1	18.6
PLA/0.1NE-GTA	36.6	61.2	167.1	13.6	40.3	31.9	0.86	0.14	0.190	35.2	32.9

Los cambios en la T_g (Figura 3.17) fueron analizados por el modelos de tres fases (cristalina, rígida amorfa y móvil amorfa) para explicar los cambios ocurridos en la disminución de la T_g , los cuales de acuerdo a Picciochi y col., pueden ser correlacionados con los cambios en el espesor de la denominada fase rígida amorfa (FRA) [27]. La fracción móvil amorfa fue cuantificada usando la siguiente ecuación:

$$X_{FMA} = \frac{\Delta C_p}{\Delta C_{p \text{ pure}}} \quad (2.5)$$

Donde DC_p y $DC_{p\text{ puro}}$ son las variaciones del flujo de calor reversible en la T_g para una muestra de polímero semicristalino y amorfo, respectivamente. Los cálculos de DC_p son ilustrados en la Figura 3.17.

En términos del modelo de tres fases, el porcentaje de fracción rígida amorfa (FRA) fue calculada con la relación de la siguiente ecuación:

$$X_{FRA} = 1 - X_c - X_{FMA} \quad (2.6)$$

Por lo tanto la FRA estimada por TMDSC es cuantificada y los datos se observan en la Tabla 3.5. La FRA es el resultado de las fuertes restricciones de los segmentos móviles de las cadenas amorfas, debido a la fijación de las cadenas del polímero en las lamelas cristalinas [101]. Androsch y Wunderlich en su estudio con muestras PET recocidas, mencionan que la FRA extiende por un incremento de partículas rígidas de relleno; además la FRA debería ser considerada como una medida del acoplamiento entre la fase cristalina y amorfa [102]; Hsiao asume que la FRA debe ser asociada con la superficie del cristal [103]. Estos hallazgos sugieren que la FRA tendrá un incremento con el porcentaje cristalino del PLA, ya que aumentaría la cantidad amorfa rodeando los cristales o lamelas.

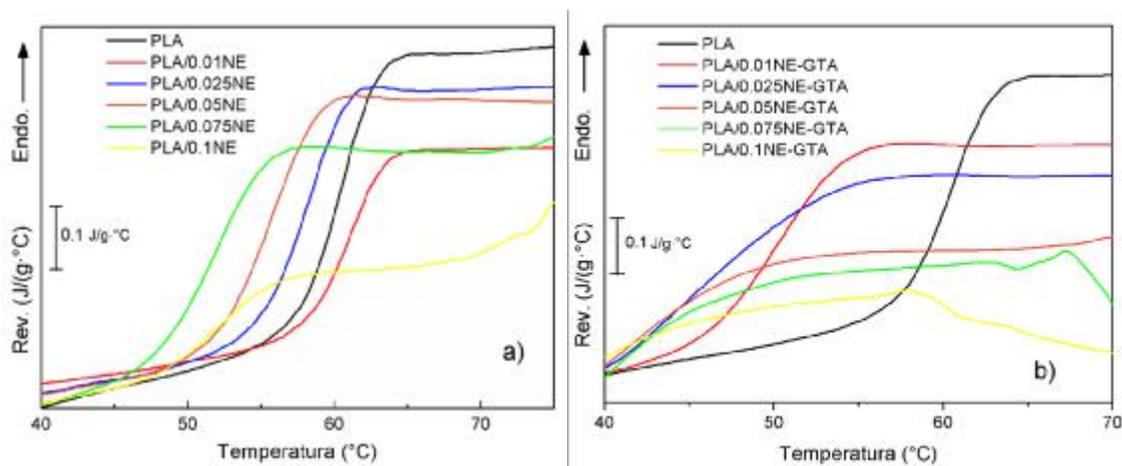


Figura 3.17. TMDSC reversible que muestra el análisis de la DC_p en la región de transición vítrea.

3.2.5.2. Calorimetría TMDSC de nanocompositos PLA/NPr-Ag

Para las muestras de PLA con NPr-Ag se realizó el mismo procedimiento de las NE's-Ag en TMDSC para analizar la FMA y FRA. En la Figura 3.18, los termogramas muestran un

comportamiento similar a las muestras con NE-Ag. La Tabla 3.6 muestra los datos experimentales obtenidos por la técnica TMDSC. Contrario a las NE-Ag, las muestras con NPr-Ag presentan un ligero aumento en la cristalinidad, lo cual puede deberse a su muy baja concentración de NPr-Ag (por debajo de 0.01% en peso). La FRA por lo tanto será proporcional al porcentaje de cristalinidad, ya que sigue la misma tendencia con respecto a la cantidad de NPr-Ag en su estructura.

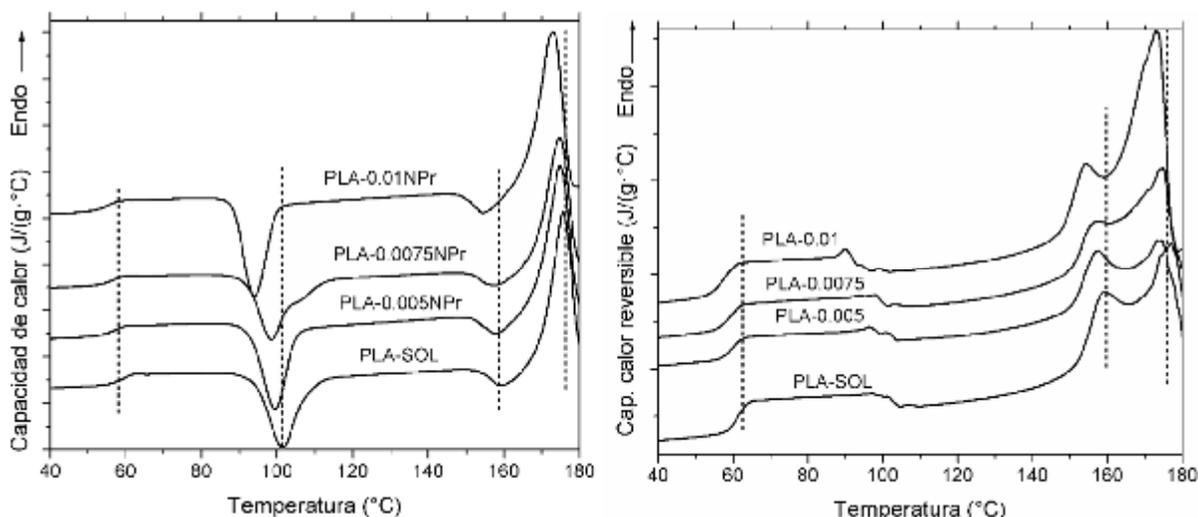


Figura 3.18. Capacidad de calor total y reversible de las muestras PLA con nanoprismas.

Tabla 3.6. Principales propiedades terminas obtenidas por la técnica TMDSC de las muestras de PLA con nanopartículas prismáticas.

Muestra	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	ΔC_p (J/g·°C)	FMA (%)	FRA (%)
PLA-solv	59.0	101.4	175.6	30.3	48.5	19.6	0.379	68.9	11.5
PLA/0.005NPr	57.7	99.5	174.8	29.8	50.5	22.3	0.277	50.3	27.4
PLA/0.0075NPr	57.8	98.5	174.7	26.6	46.4	21.3	0.298	54.2	24.5
PLA/0.01NPr	54.8	94.0	172.8	28.9	57.8	31.1	0.373	67.8	1.20

3.2.6. Isotermas de cristalización

3.2.6.1. Isotermas de nanocompositos PLA/NE-Ag

De acuerdo con la literatura, la estructura cristalina del PLA puede ser afectada con diferentes temperaturas de cristalización [104, 105]. Experimentos de cristalización isotérmica fueron realizados por la técnica estándar DSC con la finalidad de medir el comportamiento cristalino

del PLA puro y sus nanocompuestos a una temperatura de recocido de 100°C. Podemos analizar de la Figura 3.19 el flujo de calor vs el tiempo de cristalización, donde el PLA puro tiene un pico exotérmico amplio, relativamente alto comparado con los nanocompuestos de PLA/NE-Ag. Una lenta cristalización ocurre en el PLA puro, comparado con los nanocompositos de PLA que incrementan la rapidez con la que crecen los cristales.

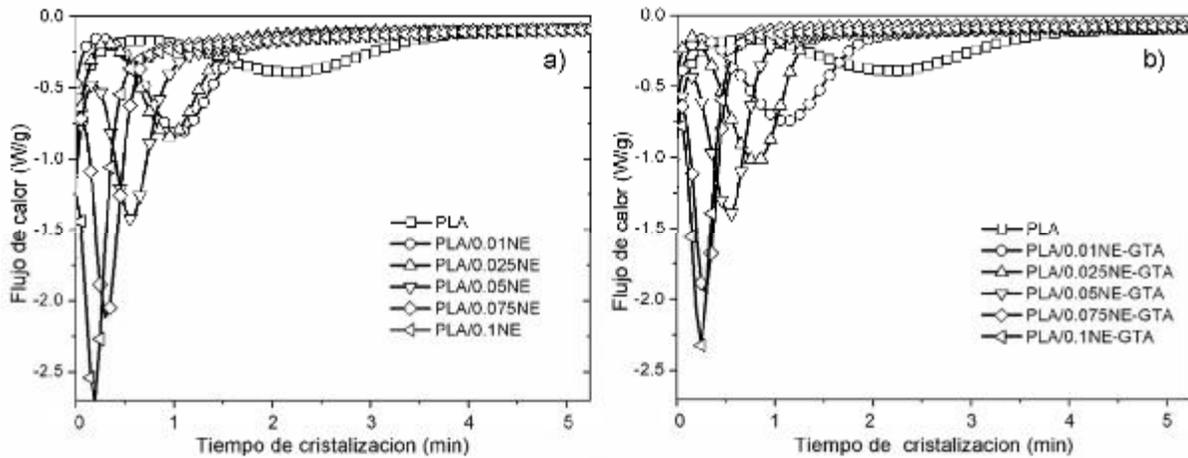


Figura 3.19. Termogramas DSC de isotermas de cristalización a través del tiempo de nanocompuestos de PLA a 100°C.

El grado de cristalinidad relativo es calculado de la relación del calor evolucionado y el tiempo (t), el área bajo la curva, dividido por el calor total de cristalización, el área total, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$X_t = \frac{X_{CR}(t)}{X_{CR}(\infty)} = \frac{\int_0^t (dH/dt) dt}{\int_0^{\infty} (dH/dt) dt} \quad (2.7)$$

En la Figura 3.20, la relativa cristalinidad es representada como una función del tiempo durante el proceso isotérmico, observándose un rápido crecimiento de la cristalinidad relativa en muestras de PLA conteniendo NE's-Ag y plastificante GTA. Una vez obtenidos estos datos, es posible ajustar la curva de cristalinidad relativa con el modelo de Avrami con la ecuación:

$$X_t = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (2.8)$$

Así podemos obtener ciertos parámetros tales como la cinética de la velocidad constante k y el exponente Avrami n el cual está típicamente entre 2 y 4 para cristalización de polímeros (Tabla

1.13) el cual es asociado con los mecanismos de nucleación (ya sea homogénea o heterogénea y esporádica o predeterminada), dimensiones del crecimiento de cristal (esfera, disco o barras) y mecanismos de crecimiento [11, 17]. Las líneas solidas en la Figura 3.20, son datos de regresión obtenidos usando el modelo de Avrami, ajustándose perfectamente a dichas curvas. Los parámetros de k y n obtenidos del ajuste para cada muestra son enlistados en la Tabla 3.7. Normalmente los valores reportados de n para el PLA puro se encuentran entre 3 y 4 [11, 105]. De acuerdo a los datos obtenidos, podemos deducir que el tipo de crecimiento del cristal es esférico (tridimensional) y simultaneo. Lo cual concuerda con el tipo de nanopartícula esférica de plata utilizado como relleno.

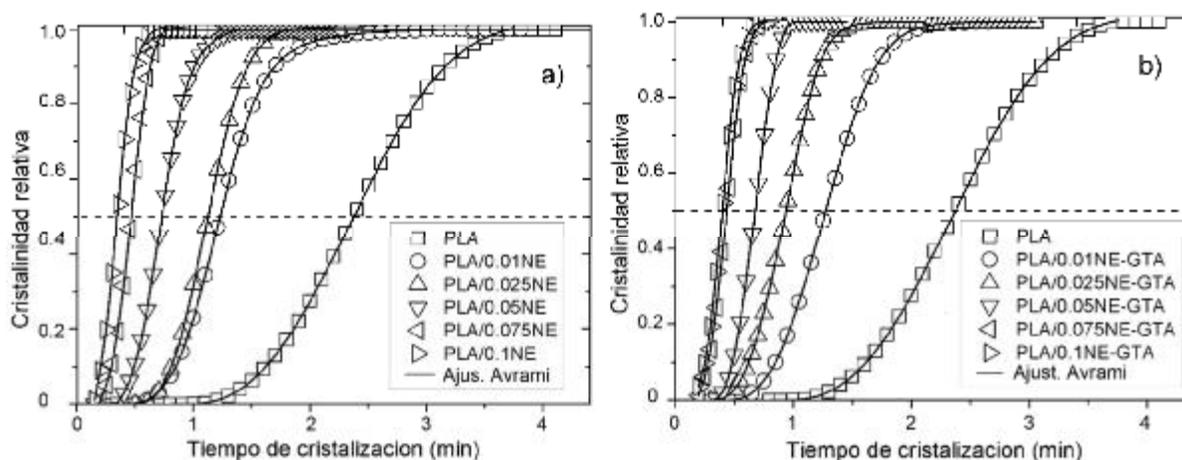


Figura 3.20. Curvas DSC durante el tratamiento isotérmico de la cristalinidad relativa vs tiempo de cristalización a 100°C. Las líneas solidas son el ajuste de curvas por el modelo de Avrami.

Otro parámetro que es de suma importancia es el tiempo medio de cristalización ($t_{1/2}$), el cual es definido como el tiempo al cual la X_c es igual al 50% [105]. El cual puede ser calculado de la siguiente manera por la ecuación:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k} \right)^{1/2} \quad (2.9)$$

Usualmente, la velocidad de cristalización puede ser fácilmente descrita por el valor recíproco de $t_{1/2}$. Así, la $t_{1/2}$ de cada muestra se observa en la Figura 3.21. Como es de esperarse, a concentraciones mayores de NE's-Ag se reduce el tiempo para alcanzar la cristalización total. La velocidad de cristalización del PLA puro (2.5 min) es lenta comparada con los nanocompuestos conteniendo NE's-Ag (hasta 0.4 min en la muestra con 0.1% de NE's-Ag). Por lo tanto las NE's-Ag pueden incrementar la velocidad de cristalización. Por otro lado, se observa

una ligera tendencia a disminuir la $t_{1/2}$ en las mezclas ternarias con el plastificante GTA, ya que en el caso de las muestras con cantidades de NE's entre 0.025-0.075% la $t_{1/2}$ disminuye aún más (ver Figura 3.21). De acuerdo con Saiedou y col. la nucleación total y velocidad de cristalización del PLA en condiciones homogéneas es relativamente baja, sin embargo la cristalización del sistema PLA/NE's-Ag es heterogéneo [11]. Esta tendencia corrobora el efecto combinatorio sinérgico entre las NE's-Ag y el plastificante GTA sobre el desempeño de cristalización del PLA, debido a la mejorada movilidad en las cadenas en la fase amorfa influenciada por el plastificante y la habilidad de las NE's-Ag para incrementar la nucleación de dichas zonas amorfas [106].

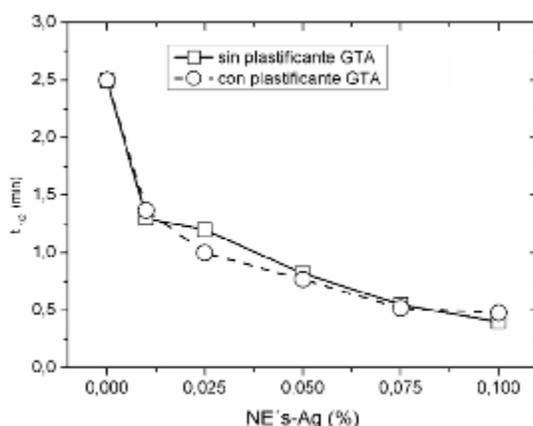


Figura 3.21. Tiempo medio de cristalización ($t_{1/2}$) vs contenido de NE's-Ag de muestras de PLA cristalizadas a 100°C.

Tabla 3.7. Parámetros de cinética de cristalización isotérmica basados en la ecuación de Avrami.

Muestra	n	K	$t_{1/2}$ (min)	$1/t_{1/2}$ (min ⁻¹)	DH_c (J/g)
PLA	4.2	0.4	2.5	0.40	23.9
PLA/0.01NE	3.9	0.8	1.3	0.77	31.1
PLA/0.025NE	4.6	0.9	1.2	0.83	26.2
PLA/0.05NE	3.2	1.4	0.82	1.22	28.1
PLA/0.075NE	3.4	2.5	0.55	1.82	30.5
PLA/0.1NE	3.2	3.5	0.4	2.5	27.2
PLA/0.01NE-GTA	3.6	0.78	1.37	0.73	31.5
PLA/0.025NE-GTA	3.6	1.1	1.0	1.0	33.0
PLA/0.05NE-GTA	3.9	1.6	0.77	1.3	27.5
PLA/0.075NE-GTA	3.5	2.7	0.52	1.92	26.0
PLA/0.1NE-GTA	3.2	3.0	0.48	2.1	27.4

3.2.6.2. Isotermas de nanocompositos PLA/NPr-Ag

La Figura 3.22, muestra los resultados del tratamiento a 100°C de los nanocompositos de PLA con NPr-Ag. La muestra de PLA diluida por el método solvente muestra un pico exotérmico amplio de baja magnitud comparado con los nanocompuestos de PLA. Comparado con las muestras PLA/NE's-Ag, se observa un ligero decremento en el tiempo de cristalización como resultado de un incremento en la movilidad de las zonas amorfas de las cadenas poliméricas.

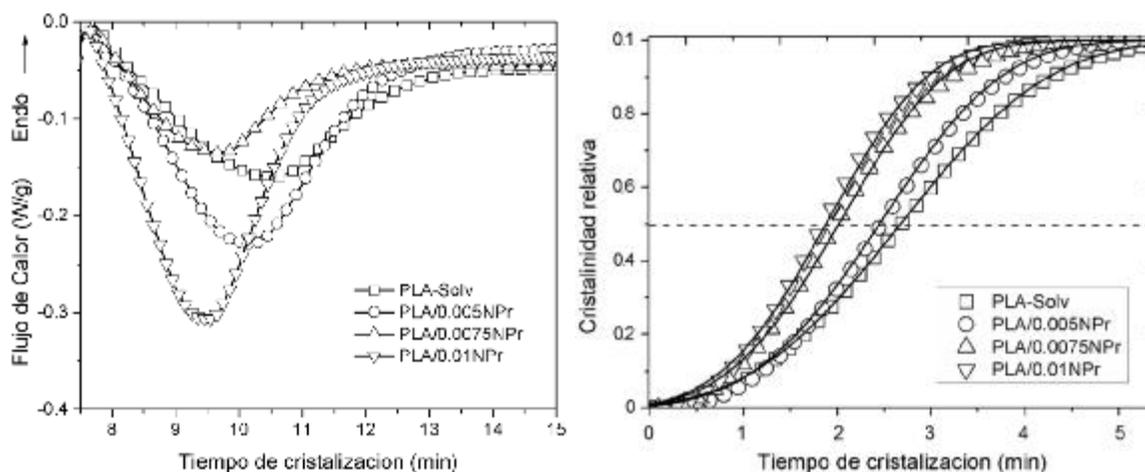


Figura 3.22. Termogramas DSC de isotermas de cristalización a través del tiempo de nanocompuestos de PLA a 100°C. Flujo de calor de los nanocompuestos con respecto al tiempo de cristalización (izquierda) y cristalinidad relativa vs tiempo de cristalización, las líneas solidas muestran el ajuste de Avrami (derecha).

Aplicando el modelo de Avrami a las muestras de PLA con NPr-Ag, los resultados arrojan valores n entre 3 y 4, típicos de polímeros que forman una mezcla de cristales tridimensionales esféricos y discos. La formación de algunos cristales en forma de discos podría estar relacionada al crecimiento de cristales con la forma plana de los NPr's-Ag de espesor de 4 nm.

Tabla 3.8. Parámetros de cinética de cristalización isotérmica basados en la ecuación de Avrami (Ecuación 56)

Muestra	n	k	$t_{1/2}$ (min)	$1/t_{1/2}$ (min^{-1})	DH_c (J/g)	T_f	DH_f (J/g)
PLA-Solv	3.3	0.25	2.7	0.37	26.7	176.1	37.4
PLA/0.005NPr	3.7	0.27	2.4	0.42	34.2	175.0	39.4
PLA/0.0075NPr	3.7	0.31	2.0	0.50	15.3	175.0	39.4
PLA/0.01NPr	3.7	0.32	1.8	0.56	36.3	173.3	41.7

3.2.7. Análisis DMA

La técnica DMA es frecuentemente empleada para obtener información relacionada a la miscibilidad y todo tipo de fases y transiciones aplicando fuerzas oscilatorias como una función de la temperatura. El módulo de almacenamiento (E'), el cual es la respuesta elástica a la deformación, del PLA puro y nanocompuestos en función de la temperatura y el porcentaje de relleno de NE-Ag es mostrado en la Figura 3.23. Puede observarse que con la adición de NE-Ag sobre la matriz de PLA el módulo de almacenamiento es significativamente incrementado en todas las muestras en la región vítrea (-10 a 50°C, transiciones inferiores a la T_g) y en la región gomosa (temperaturas superiores a la T_g). Por ejemplo, el E' del PLA puro a temperatura ambiente (25°C) se incrementó de 1918 MPa a 2871 MPa cuando 0.075% de NE-Ag son agregadas a la matriz de PLA (Tabla 3.9). Además, en muestras de PLA/NE-Ag preparadas con el plastificante GTA, el E' fue mejorado hasta 6 veces en la región gomosa como puede observarse en la muestra de PLA/0.1NE-GTA (Figura 3.23b). Estos resultados podrían ser atribuidos al incremento en el grado de cristalinidad del polímero en las pruebas DMA, el cual es observado en temperaturas superiores a la T_g en la Figura 3.23 (región gomosa) [107, 108]. De acuerdo con esto, las muestras de PLA preparadas con NE-Ag y GTA tienen un incremento en el grado de cristalinidad debido al incremento en la altura de la curva en la región gomosa cuando el contenido de relleno alcanza porcentajes de 0.075% y se añade GTA, trabajando sinérgicamente. De acuerdo con Herrera y col. (2015) los incrementos significativos en E' pueden ser atribuidos a severos factores tales como [23]:

- Un incremento en el grado de cristalinidad de la matriz polimérica (en acuerdo con los resultados de cristalinidad en pruebas DSC y FTIR).
- El desarrollo de cristales α en la fase cristalina
- La buena distribución y dispersión de las NE's-Ag sobre la matriz de PLA (relacionado a los resultados en UV-vis)
- O un efecto combinatorio de todos estos factores.

En la Figura 3.23 se puede observar en todas las muestras un abrupto incremento en E' después de la caída en la T_g como una evidencia de una mayor movilidad en las cadenas poliméricas de la fase amorfa promoviendo el proceso de cristalización debido al proceso lento de calentamiento durante el proceso DMA (3 °C/min) en un rango entre 90-100°C para

nanocompuestos con NE's-Ag (Figura 3.23a) y 70-100°C para muestras con NE's-Ag y plastificante GTA (Figura 3.23b) [109]. De acuerdo a los resultados en DSC y DMA, se encontró una correlación positiva en los resultados del tipo de estructura cristalina, el cual se confirma por DMA la estructura cristalina más compacta (cristales α) de los resultados de la Figura 3.23, sugiriendo que los valores altos en E' de las muestras de PLA/NE's-Ag-GTA son el resultado de una estructura cristalina más compacta como lo sugieren algunos autores [97].

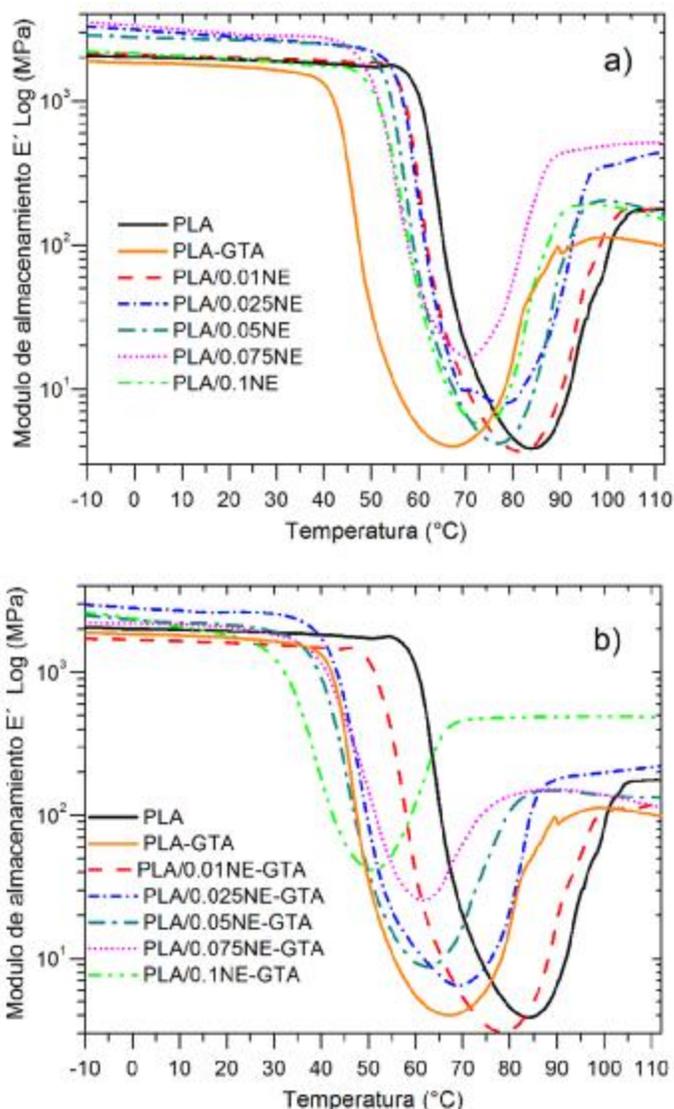


Figura 3.23. Curvas DMA del módulo de almacenamiento (E') de las muestras de PLA con diferentes concentraciones de NE's-Ag ($f = 1\text{Hz}$, $3^\circ\text{C}/\text{min}$). a) sin plastificante GTA y b) con plastificante GTA.

La temperatura de transición vítrea (T_g) o relajación- α en DMA, el cual es asociado con el incremento del volumen libre en polímeros, en el PLA toma lugar a una temperatura de 60°C

[110]. En la Tabla 3.9, podemos observar la T_g del PLA puro a 59.5°C, mientras este coeficiente decrece en todas las muestras de nanocompuestos variando entre 48-55°C y 31-50°C para las mezclas binaria y terciarias respectivamente. Similares observaciones en la disminución de la T_g han sido reportadas con diferentes polímeros por la técnica DSC, pero este efecto es menos notorios que los resultados en esta investigación [70]. La disminución de la T_g en el PLA puede ser explicado como un modelo de tres fases (fases: cristalina, rígida amorfa y móvil amorfa), la cual explica que un cambio en el espesor de la fase rígida amorfa esta correlacionada con los cambios en la disminución de la T_g [27]. Esta teoría es similar a las variaciones en el espesor causado por la distancia interparticular entre las NE's-Ag, así el polímero entre dos NE's-Ag puede actuar como una película delgada disminuyendo la T_g y el peso molecular [111]. En esta investigación, de acuerdo a la distancia interparticular obtenida por espectrometría UV-vis, a niveles de carga elevados de monodispersas NE's-Ag la distancia entre partículas disminuye lo cual está en acuerdo con el desempeño de la T_g en nanocompuestos de PLA.

Los cambios en el estado vítreo y gomoso fueron comparados usando la intensidad de la transición (S), el cual es un factor clave para analizar el efecto de rellenos en la matriz polimérica, este parámetro es definido como:

$$S = \frac{(E'_v - E'_g)}{E'_g} \quad (2.10)$$

Donde E'_v y E'_g denotan en la curva de módulo de almacenamiento la región vítrea y gomosa a 25°C y 100°C respectivamente [112]. De acuerdo a los autores, a valores altos del valor S indicaría un alto contenido de fase amorfa y la intensidad del valor S disminuiría con el incremento de la cristalinidad. Como se observa en la Tabla 3.9, la misma tendencia en el valor S disminuye con el incremento de NE's-Ag en el PLA, similares en tendencia a la cristalinidad por DSC. Esto sugiere que las NE's-Ag y el plastificante GTA, actuando sinérgicamente, tienen una fuerte influencia en las propiedades mecánicas del PLA con los valores obtenidos de S , lo cual concuerda con algunos otros autores [112]. El plastificante juega un papel clave dentro del sistema terciario completando la eficiencia en ambas regiones (vítreo y gomoso) dentro de la matriz de PLA como se puede observar en las muestras de 0.075 y 0.1% de NE's-Ag.

La Figura 3.24 compara los datos experimentales de $\tan \delta$ contra temperatura de muestras de PLA puro y nanocompuestos de PLA con NE's-Ag. El más importante resultado en la Figura 3.24 es el cambio en posición y altura del factor de pérdida para las muestras. Se puede observar

en muestras con plastificante GTA (Figure 3.24b) una mejor tendencia a disminuir la intensidad del pico de la $\text{Tan } \delta$ indicando una disminución en el contenido amorfo [27]. De acuerdo a Romanzini y col., el pico de la $\text{Tan } \delta$ es disminuido debido a una gran restricción en el movimiento de las moléculas del polímero causado por la presencia de rellenos rígidos [113]. En los resultados de la Figura 3.24, el decremento de la $\text{Tan } \delta$ de las muestras de PLA/NE's-Ag-GTA es causado por la poca movilidad en la región cristalina de los nanocompuestos, ya que las zonas amorfas (las cuales tienen mayor movilidad) disminuyen. Adicionalmente, la curva $\text{Tan } \delta$ muestra un solo pico para cada muestra, lo cual demuestra que la matriz de PLA y el plastificante son completamente miscibles. El pico de la $\text{Tan } \delta$ claramente disminuye a bajas temperaturas con el incremento en peso de NE's-Ag. Este comportamiento suele ocurrir cuando la T_g disminuye, ya que esta correlacionado con el incremento en la movilidad de las cadenas poliméricas en la región amorfa [27].

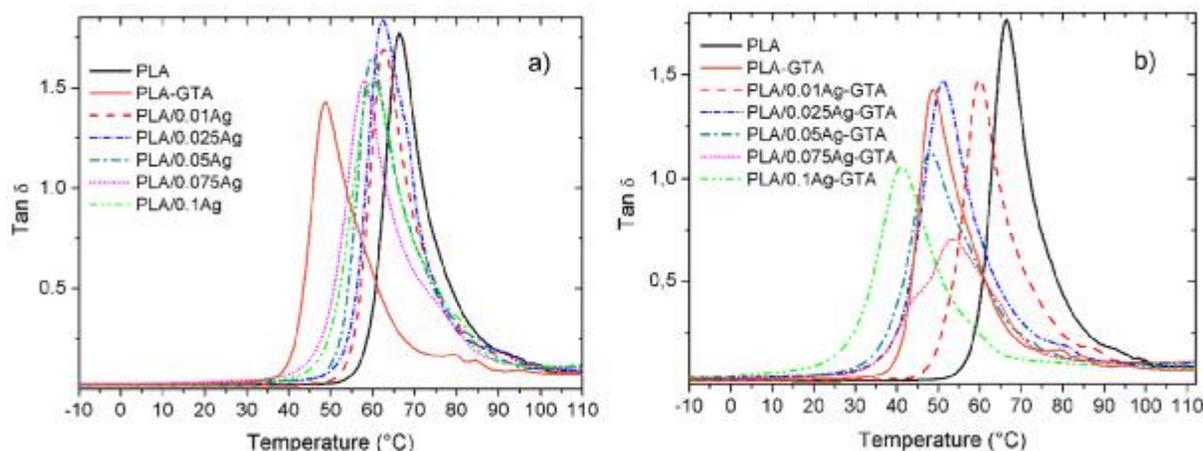


Figura 3.24. Curvas $\text{Tan } \delta$ contra temperatura en DMA de las muestras de PLA con diferentes concentraciones de NE's-Ag, ($f = 1\text{Hz}$, $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$). a) sin GTA y b) con plastificante GTA.

Finalmente, los resultados de T_g por DMA y X_c variando la cantidad de NE's-Ag entre 0.01 y 0.1% en la matriz de PLA pueden ser comparados en la Figura 3.25. La correlación entre la T_g y X_c es interesante, ya que muestra un nivel máximo de relleno para cada uno de estos parámetros. Más aun, los valores son significativamente aumentados cuando el plastificante GTA es incorporado a la mezcla binaria (Figura 3.25b). Es posible aseverar que existe un umbral de percolación de cristalinidad y T_g variando el contenido de NE's-Ag entre 0.075 y 0.1%, indicando como necesario el plastificante para acelerar el proceso de nucleación.

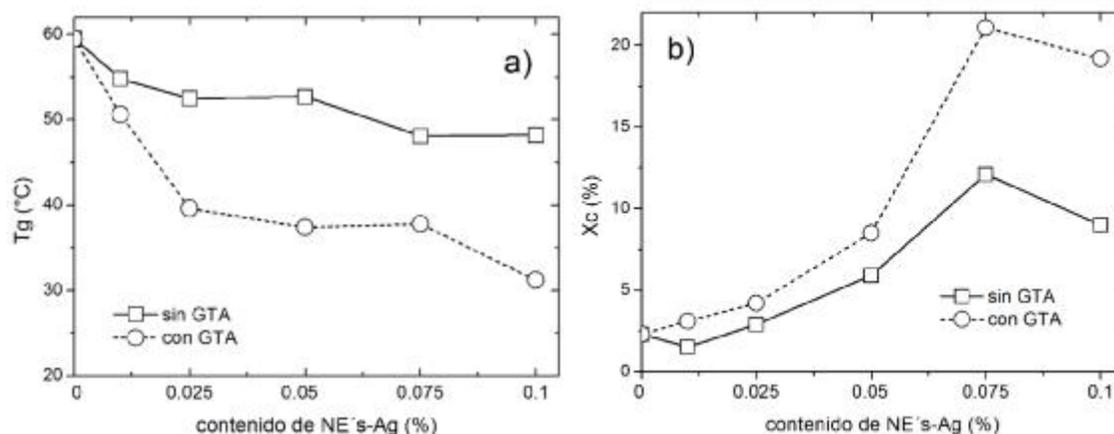


Figura 3.25. Dependencia de T_g y X_c sobre el contenido de NE's-Ag en la matriz de PLA.

Tabla 3.9. Valores DMA a diferentes temperaturas de nanocompositos de PLA/NE-Ag

Muestra	Módulo de almacenamiento E' (MPa)			T_α (°C)	Tan δ (°C)	S
	-10 °C	25 °C	100 °C			
PLA	2059	1918	85	59.5	66	21.6
PLA-GTA	1889	1704	112	39.6	48	14.2
PLA/0.01NE	2160	2005	137	54.8	62	13.6
PLA/0.025NE	3301	2730	356	52.5	62	6.7
PLA/0.05NE	2879	2633	204	52.7	60	11.9
PLA/0.075NE	3527	2871	491	48.1	58	4.8
PLA/0.1NE	2213	1918	188	48.2	60	9.2
PLA/0.01NE-GTA	1716	1592	106	50.6	60	14.0
PLA/0.025NE-GTA	2972	2632	200	39.6	51	12.1
PLA/0.05NE-GTA	2486	2069	139	37.4	48	13.8
PLA/0.075NE-GTA	2261	1155	279	37.8	53	3.1
PLA/0.1NE-GTA	2622	1643	490	31.2	41	2.3

3.2.8. Análisis termogravimétrico TGA

La estabilidad térmica del PLA puro y sus nanocompuestos fueron analizados por TGA (ver Figura 3.26) bajo una atmosfera controlada de nitrógeno. La grafica 3.26a muestra la descomposición térmica del PLA por encima de los 360 °C debido a escisiones de las cadenas poliméricas. El porcentaje de peso en masa no muestra variaciones en las muestras con NE's-Ag, pero cuando es añadido el plastificante GTA se observa una disminución en la estabilidad

térmica. La pérdida inicial de masa de 5% (T_5) es caracterizada como la temperatura inicial de descomposición (T_d^i) [95], mostrando que el PLA comienza su degradación térmica a 369°C (Tabla 3.10). Los datos demuestran que al añadir NE's-Ag dentro de la matriz de PLA disminuye ligeramente la temperatura de descomposición comparado con el PLA puro., lo cual es comparable con resultados obtenidos por Gorrasi y col. (2015) el cual indica una significativa disminución en la degradación del PLA puro con NP's-Ag después de 25 días transcurridos desde la preparación del nanocompuesto [114]. La T_d^i de las muestras de PLA/NE's-Ag y PLA/NE's-Ag-GTA están entre 341-369°C y 228-315°C respectivamente, las cuales están por encima de la temperatura de procesamiento (180°C) sin volatilización del plastificante GTA. En la Tabla 3.10 se enlistan los resultados presentados en la Figura 3.26, con la pérdida de masa a 15 y 50% (T_{15} y T_{50}), donde no cambios perceptibles en la estabilidad térmica son observados con la fase inorgánica.

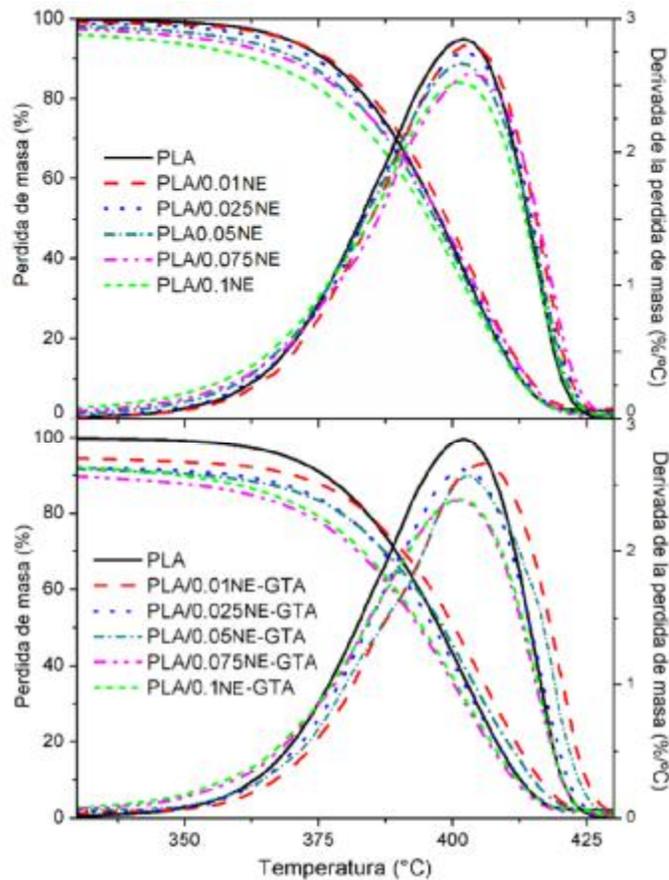


Figura 3.26. Termogramas TGA de las muestras PLA bajo una atmosfera inerte de nitrógeno. a) PLA/NE's-Ag y b) PLA/NE's-Ag-GTA.

Tabla 3.10. Temperaturas de degradación térmica a 5, 15 y 50% (T_5 , T_{15} , T_{50}) y temperaturas a la máxima DTG de la curva (T_{max}) a diferentes concentraciones de NE's-Ag.

Muestra	Temperatura (°C)			
	T_5	T_{15}	T_{50}	T_{max}
PLA	369.0	380	397.6	402.1
PLA/0.01NE	369.0	381.6	399.0	403.5
PLA/0.025NE	365.2	379.6	397.8	401.5
PLA/0.05NE	359.2	377.2	396.8	401.2
PLA/0.075NE	353.6	376.2	397.8	404.0
PLA/0.1NE	341.2	372.2	395.6	401.5
PLA/0.01NE-GTA	315.0	379.2	400.4	405.8
PLA/0.025NE-GTA	243.2	373.6	396.6	401.6
PLA/0.05NE-GTA	255.6	372.2	398.4	402.8
PLA/0.075NE-GTA	228.2	362.0	393.8	401.4
PLA/0.1NE-GTA	270.6	366.2	394.4	401.6

3.2.9. Reología

La Figura 3.27 presenta la viscosidad del PLA y algunas muestras con NE's-Ag a 180 °C a una oscilación de frecuencia fija de 1 rad/s y 1% de deformación como una función del tiempo. La viscosidad del PLA y los nanocompositos es estable después de un periodo de 1800 s (30 min) lo cual significa que no existe una posible degradación o separación de fases durante las pruebas de reología. Sin embargo una caída en la viscosidad es de esperarse en sistemas poliméricos con nanopartículas esféricas bien dispersas debido al incremento en la movilidad de las cadenas poliméricas [115, 116].

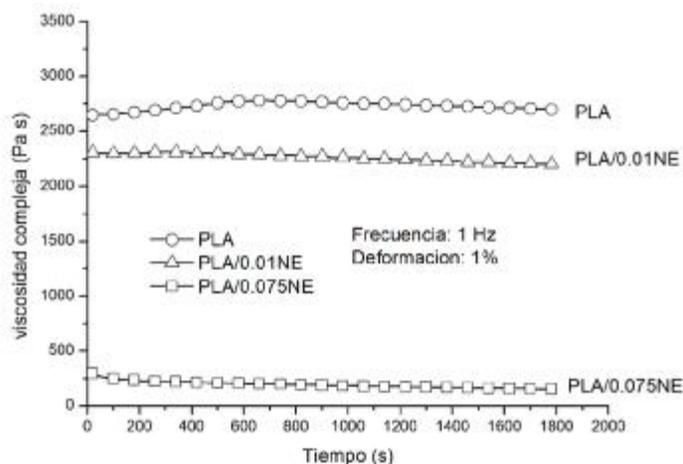


Figura 3.27. Viscosidad compleja como una función del tiempo a 180°C ($f=1$ Hz).

En la Figura 3.28, se observan los resultados de viscosidad compleja (η^*) vs velocidad de corte (ω) de nanocompositos de PLA con NE-Ag a 180°C como una función de la oscilación de frecuencia a una deformación constante de 1%. El valor de η refleja la velocidad de movimiento de los segmentos de moléculas del polímero [117]. Para un fluido no newtoniano adelgazante (también conocido como pseudoplástico), la viscosidad disminuye al incrementarse la rapidez de deformación. El caso contrario se presenta en fluidos dilatantes (conocido como plástico), cuya viscosidad se incrementa al aumentar la rapidez de deformación [118]. El análisis de frecuencia comenzó a 0.1 rad/s y terminó a 250 rad/s para todas las muestras. Como se destaca en la Figura 3.28, el PLA presenta una región lineal viscoelástica o Newtoniana a bajas frecuencias, entre 0.1 y 5 rad/s aproximadamente y después una caída en la viscosidad típico de un comportamiento pseudoplástico. En el caso de la Figura 3.28a, las muestras de PLA con NE-Ag presentan casi un comportamiento lineal, mostrándose una ligera caída en la viscosidad a partir de 10 y 20 rad/s. En las muestras con el plastificante GTA se observó la misma tendencia incluso hasta 30 rad/s. La caída en la viscosidad con el incremento en la velocidad de corte es comúnmente referida a un adelgazamiento por cizallado, en donde las cadenas poliméricas pasan de un estado totalmente enredado a uno más orientado cuando es aplicada la velocidad de corte [64].

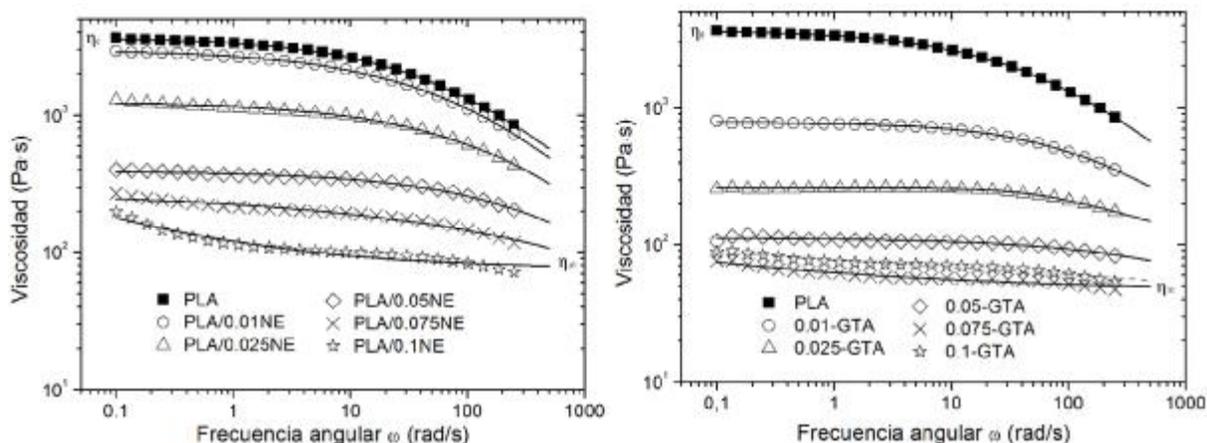


Figura 3.28. Viscosidad compleja (η^*) del PLA puro y los nanocompuestos PLA/NE's-Ag GTA a 1 % de deformación. La línea solida continua corresponde al ajuste del modelo Carreau-Yasuda.

La viscosidad compleja de nanocompositos de PLA con NE-Ag con o sin plastificante es baja comparada con el PLA puro, ya que las NE-Ag interactúan con polímero reduciendo el espesor de las cadenas debido al espacio interparticular. Además, estudios llevados a cabo con concentraciones de NP's-Ag y tamaños de partícula por debajo de los 30 nm sugieren una caída en la viscosidad del polímero debido a una posible reacción entre las NP's y el polímero, un efecto lubricador debido a la forma esférica y/o un incremento en la energía de activación debido a la naturaleza de la plata (nanopartículas dispersas en el polímero también contribuyen a disipar el calor en el polímero) [115, 116]. En el caso del uso de plastificantes está más que comprobado una reducción en la viscosidad debido a la mayor movilidad entre las cadenas poliméricas (actuando como lubricante), además de que el plastificante GTA tiene un menor peso molecular comparado al PLA reduciendo el enredamiento en las cadenas [95, 117]. Podemos observar en la Figura 3.28a que el contenido de NE-Ag es proporcional a la caída en la viscosidad del PLA, el cual como se mencionó anteriormente, es propiciado por un aumento en los espacios interparticulares. Así, de los resultados de viscosidad podemos deducir que el peso molecular de los nanocompositos disminuye.

A la relación matemática que existe entre el esfuerzo de corte y la rapidez de deformación se le denomina ecuación constitutiva [118]. Por ejemplo para modelos no newtonianos la ecuación constitutiva que describe estos modelos es el modelo de ley de potencia. Sin embargo, el comportamiento viscoso de los fluidos no newtonianos es mucho más complejo, por ejemplo, a frecuencias bajas ($\omega \leq 1$) muestran un comportamiento newtoniano y a frecuencias altas ($\omega \geq 1$)

presentan un comportamiento altamente no newtoniano. Un modelo generalizado es el modelo reológico Carreau-Yasuda, que tiene gran flexibilidad para involucrar todo este tipo de comportamientos, definido por la siguiente ecuación:

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) [1 + (\lambda\omega)^a]^{\frac{n-1}{n}} \quad (2.11)$$

El cual describe con más exactitud la variación de la viscosidad η con la velocidad de corte ω . La ecuación de Carreau-Yasuda envuelve cinco parámetros, η_0 corresponde a la viscosidad newtoniana a valores de rapidez de deformación bajos, η_{∞} es la viscosidad newtoniana para valores de rapidez de deformación altos, λ es una constante de tiempo, n corresponde al parámetro del modelo de ley de potencias y a es una constante adimensional.

Tabla 3.11. Parámetros obtenidos del modelo de ajuste Carreau-Yasuda de los datos obtenidos de pruebas de reología.

Muestra	η_0 (Pa·s)	η_{∞}	n	viscosidad a $\omega=0.1$ rad/s (Pa·s)	Viscosidad a $\omega=250$ rad/s (Pa·s)
PLA	3666	0	0.19	3640	854
PLA/0.01NE	2992	0	0	2926	734
PLA/0.025NE	1292	0	0	1253	437
PLA/0.05NE	393	0	0.3	403	205
PLA/0.075NE	277	0	0	271	117
PLA/0.1NE	∞	75	0.38	200	72
PLA/0.01NE-GTA	784	0	0.41	806	356
PLA/0.025NE-GTA	261	0	0.76	258	175
PLA/0.05NE-GTA	112	0	0.32	105	83
PLA/0.075NE-GTA	∞	45	0.57	76	47
PLA/0.1NE-GTA	∞	0	0.89	88	53

La viscosidad de corte cero (η_0) fue asumida a tener valores infinitos para muestras de PLA con las concentraciones altas de NE's-Ag y plastificante GTA, lo cual concuerda con los valores de E' altos por DMA y el porcentaje de cristalización en DSC [117, 119].

El módulo de almacenamiento (G') es de vital importancia en mediciones reológicas en la caracterización elástica de un polímero macromolecular. En reología G' es el valor de respuesta elástica del polímero macromolecular bajo un estado dinámico, estos son los valores de estiramiento a su forma inicial [117]. Los valores de G' a diferentes frecuencias para el PLA puro y los nanocompuestos de PLA son ilustrados en la Figura 3.29. Al igual que en los resultados de viscosidad, los resultados de G' muestran la misma tendencia a disminuir. Sin embargo a bajas frecuencias podemos analizar un incremento en G' en muestras de PLA con cargas de NE's-Ag de 0.1% comparado con el PLA puro, lo cual está en concordancia con la viscosidad infinita en η_0 .

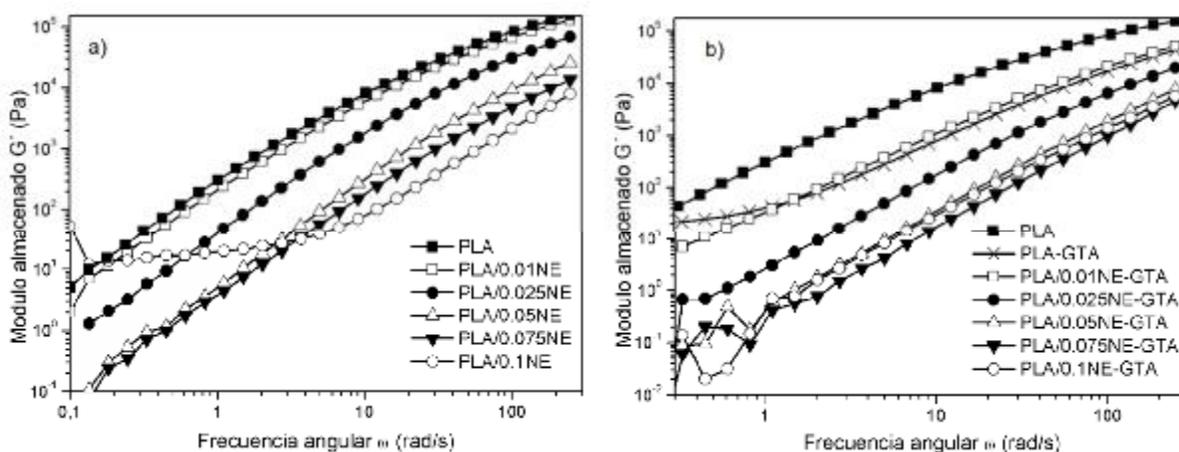


Figura 3.29. Módulo de almacenamiento (G') dependiente de la frecuencia angular (ω) de las muestras de PLA puro y nanocompuestos PLA/NE's-Ag a una deformación constante de 1%.

3.2.10. Difracción de rayos x (WAXD)

En la Figura 3.30, los patrones de difracción del PLA puro y sus nanocompuestos en el ángulo 9° a 34° son presentados. Los patrones XRD del PLA y sus nanocompuestos en la Figura 3.30 muestran característicos picos cristalinos α a $2\theta \approx 14.4^\circ$, 16° , 18.2° y 28.4° correspondientes a los planos (010), (110)/(200), (203), y (105). A simple vista es posible deducir que el PLA puro es totalmente amorfo en su estructura, debido a la falta de los picos cristalinos mencionados. El grado de cristalinidad del PLA puro y sus nanocompuestos fue calculado de acuerdo al método Hermans-Weidinger usando la siguiente ecuación [120]:

$$X_c = I_c / I_c + I_a \quad (2.12)$$

Donde X_c es dado por la relación entre la difracción de la fase cristalina (I_c) y el total de la intensidad de difracción de los picos amorfos y cristalinos (I_c+I_a) descritos con anterioridad. El cálculo del área bajo la curva fue desarrollado usando el software PeakFit 4.12. Por ejemplo, como se mencionó anteriormente el PLA puro es totalmente amorfo en este estudio, mientras que los nanocompuestos tienen cierto grado de cristalinidad ya que presentan algunos picos con intensidades que varían uno con otro.

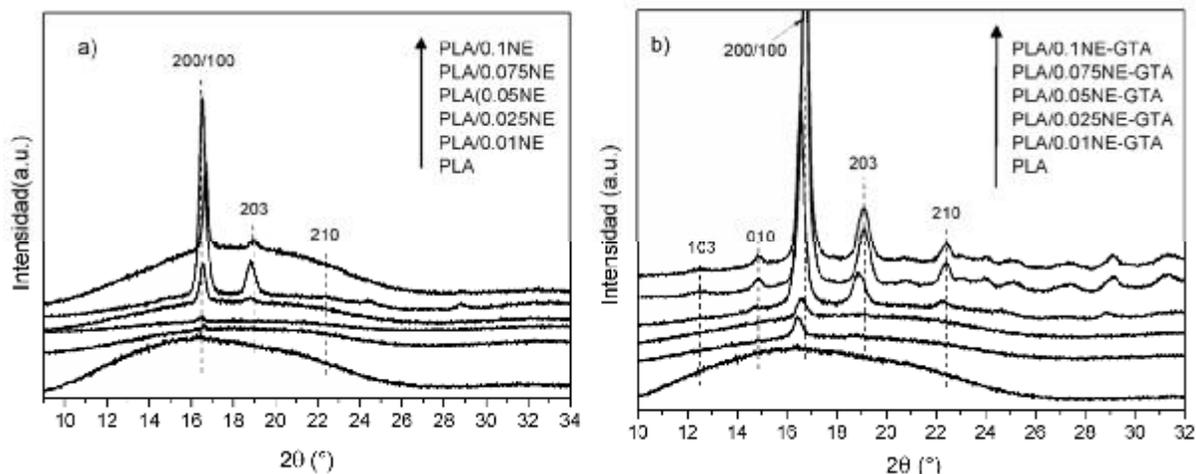


Figura 3.30. Patrones de difracción XRD de las muestras de PLA puro y los nanocompuestos. a) sin y b) con plastificante GTA.

Como se describe en la Tabla 3.12, existe un significativo incremento de la cristalinidad de las muestras de PLA cuando el contenido de NE's-Ag es incrementado, debido al aumento en el número de sitios de nucleación [11, 75]. Los resultados también revelan que la inclusión del plastificante GTA en la mezcla binaria mejora aún más la tasa de cristalización, como se mencionó en los resultados de cristalización isotérmica. Recientes descubrimientos en cristalización de PLA por plastificación sugieren un incremento en el grado de cristalinidad debido a la disminución de la T_g , la cual es una respuesta a la movilidad de las cadenas de la fase amorfa [11]. Como se observa en la Tabla 3.12, la tendencia en el incremento de la cristalinidad es similar a los valores obtenidos por DSC.

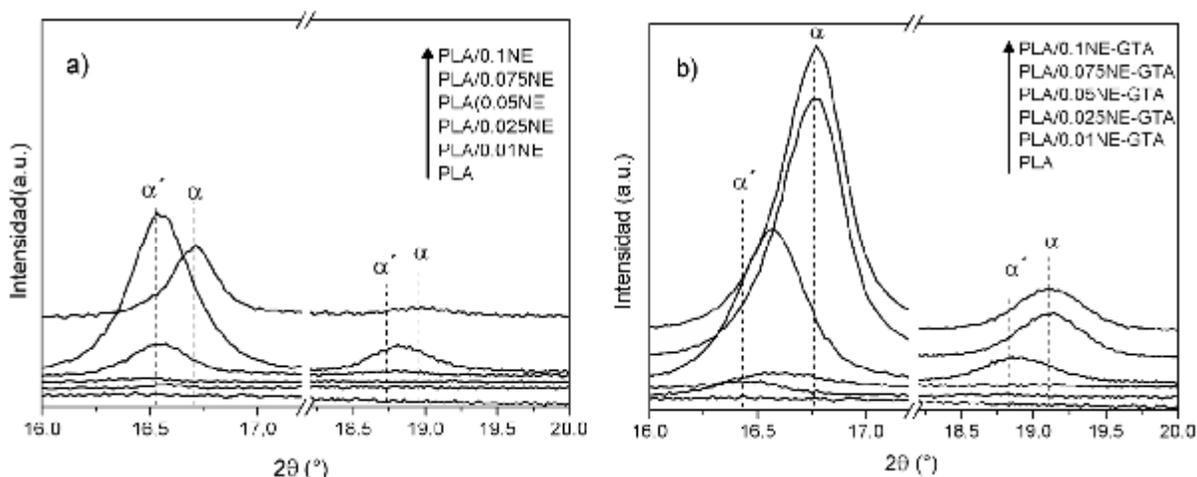


Figura 3.31. Patrones de difracción XRD en la región 16°-20° de las muestras preparadas con Ag-NE's, los cuales muestran las fases de transición cristalina α' - α . a) sin y b) con plastificante GTA.

Tabla 3.12. Resultados de los patrones de difracción de las muestras de PLA puro y nanocompuestos.

Muestra	2θ (ángulo)			Distancia interplanar (Å)			<i>CI</i> (%)
	(010)	(200)/(110)	(203)	d_1	d_2	d_3	
PLA	14.68	16.4	18.5	6.07	5.45	4.85	0.1
PLA/0.01NE	14.71	16.5	-	6.06	5.42	-	1.0
PLA/0.025NE	14.50	16.45	-	-	5.44	-	3.2
PLA/0.05NE	14.75	16.5	18.8	6.05	5.42	4.78	8.3
PLA/0.075NE	14.9	16.7	18.8	5.99	5.36	4.78	44.5
PLA/0.1NE	14.85	16.5	18.96	6.00	5.42	4.74	8.5
PLA/0.01NE-GTA	14.78	16.44	18.8	6.03	5.44	4.78	5.2
PLA/0.025NE-GTA	14.50	16.56	18.9	6.15	5.40	4.75	4.9
PLA/0.05NE-GTA	14.75	16.6	18.9	6.05	5.40	4.75	46.7
PLA/0.075NE-GTA	14.85	16.75	19.1	6.00	5.34	4.70	58.9
PLA/0.1NE-GTA	14.85	16.8	19.11	6.00	5.33	4.70	52.7

De acuerdo a Chen y col. (2014), la técnica XRD es un valioso método para cuantificar las fases α y α' observando los patrones de difracción del PLA en la región 16-20°. Según Chen y col. en estos picos se observa un ligero desplazamiento a la derecha cuando los cristales α están presentes, tal y como se ejemplifica de los resultados obtenidos de la Figura 3.31 [14]. Las dimensiones de la estructura cristalina de las formas α y α' fueron derivadas de la posición de

los picos aproximadamente a 14.5 , 16.5 y 18.8° con sus respectivos índices de Miller 010, 200/110 y 203, utilizando la ecuación de Bragg:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \quad (2.13)$$

Donde θ es el ángulo de difracción del pico, λ es la longitud de onda del equipo de rayos x y n es un número entero = 1, 2, 3, ... Los resultados de la Tabla 3.12 sugieren un decremento en el tamaño de cristal conforme el porcentaje de NE's-Ag aumenta, ya que como se mencionó en el capítulo de resultados en DSC, se obtienen cristales más compactos por el efecto nucleante de las NE's-Ag.

3.2.11. Propiedades tensiles

Las principales propiedades mecánicas de los nanocompositos de PLA fueron analizadas utilizando los resultados de pruebas tensiles llevados a cabo en una máquina universal de tracción. En la Figura 3.32, se muestran las curvas esfuerzo-deformación de cada muestra analizada a diferentes concentraciones en peso de NE's-Ag. El PLA es totalmente rígido por naturaleza, lo cual se ve reflejado en su baja elongación a la ruptura. Las PLA/NE-Ag presentan una mayor deformación final o elongación a la ruptura en muestras con 0.075% de NE's-Ag. En muestras ternarias con el plastificante GTA de la Figura 3.32b, una mayor elongación a la ruptura y una disminución en la resistencia a la tensión serán obtenidas debido a una deformación más plástica, otorgándole flexibilidad al PLA.

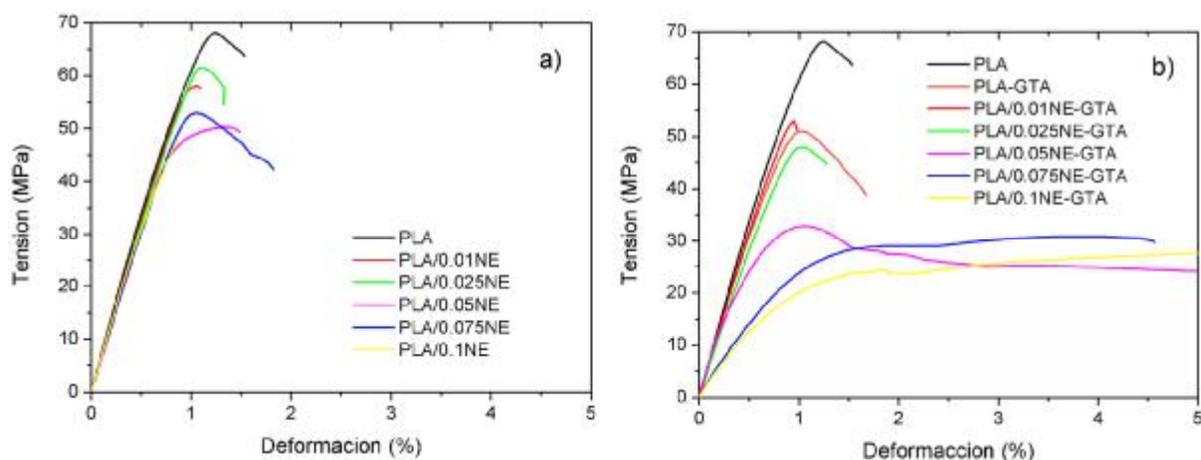


Figura 3.32. Curvas esfuerzo-deformación de las muestras PLA/NE-Ag. a) sin y b) con plastificante GTA.

En la imagen de la Figura 3.33 se observa el efecto de deformación-ruptura de una probeta de PLA puro y una de PLA/NE's-Ag-GTA. Analizando a detalle, el nanocomposito ha sido estirado hasta ser deformado desde su longitud inicial, el cual al ser comparada con la de PLA puro que presenta menor dimensión longitudinal debido a su rigidez. Además, el nanocompuesto PLA/NE's-Ag-GTA presenta blanqueamiento en la zona de ruptura la cual es atribuida a rupturas masivas típicas de polímeros con alta tenacidad [23].

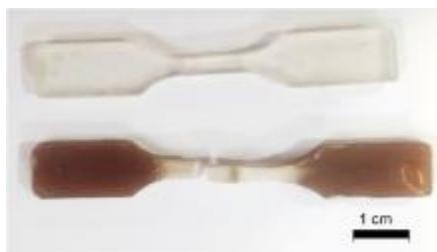


Figura 3.33. Apariencia de las muestras de PLA y nanocompositos de PLA/NE-Ag para pruebas de tensión.

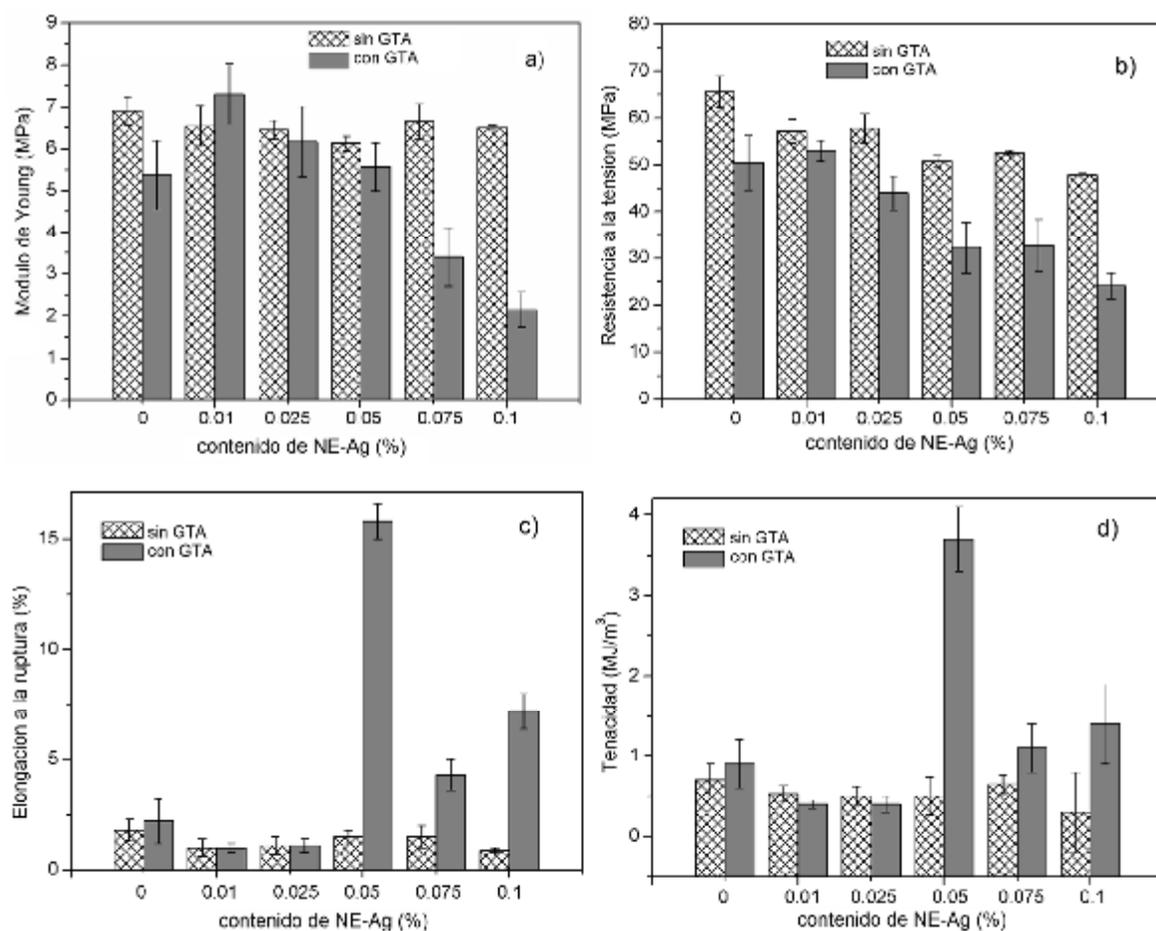


Figura 3.34. Resultados de las pruebas mecánicas de los nanocompuestos de PLA/NE-Ag de acuerdo a la norma ASTM. a) Modulo de Young, b) resistencia a la tensión, c) elongación a la ruptura y d) tenacidad.

En las gráficas de la Figura 3.34 se resumen las propiedades mecánicas de resistencia a la tensión, módulo de Young, elongación a la ruptura y tenacidad de los nanocompuestos de PLA/NE-Ag-GTA. Los datos muestran una tendencia a la disminución en el módulo de Young cuando el plastificante GTA es añadido a las muestras de PLA con NE-Ag como un indicio de un polímero más flexible. La Figura 3.34c nos muestra un evidente aumento en la elongación a la ruptura en muestras con el plastificante GTA, con un aumento máximo en muestras con 0.075% de NE-Ag. Calculando el área bajo la curva esfuerzo-deformación podemos obtener la tenacidad de las muestras, por lo tanto en la Figura 3.34d un incremento en la tenacidad de las muestras con NE-Ag y plastificante GTA es obtenido cuando son incluidos en la matriz de PLA.

Finalmente, en la Tabla 3.13 son sintetizados los resultados obtenidos en promedio de cada muestra con su respectiva variación de la media. La muestra de PLA puro presenta un módulo de Young de 6898 MPa, el cual es indicativo de un polímero rígido. Solamente muestras con bajas concentraciones de NE-Ag presentan valores cercanos al PLA puro en cuanto a su módulo de Young disminuyendo conforme aumenta el contenido de NE's-Ag, debido a que conforme es aumentado el porcentaje de nanopartículas el PLA adquiere mayor relajación en su estructura, es decir aumenta la movilidad de las cadenas poliméricas en la fase amorfa. El esfuerzo tensil por lo regular es acompañado de una disminución junto con el módulo de Young, como se observa en muestras con NE's-Ag. Es de suponerse que con un aumento en la cristalinidad aumenten las propiedades mecánicas, sin embargo estudios realizados con NP's-Ag en diferentes matrices de polímero indican la formación de pequeñas cavidades o huecos (causadas por las NP's-Ag) durante el proceso de estiramiento por tensión propiciando fallas en el polímero [75]. La elongación a la ruptura aumenta de 1.8% en el caso del PLA puro a un máximo de 15.8% en muestras de PLA con 0.05% de NE-Ag y plastificante. Como se mencionó anteriormente, el aumento a la elongación es derivado de una mayor cristalinidad y movilidad en las cadenas del polímero en las zonas amorfas propiciado por el plastificante.

La tenacidad es la energía de deformación total que puede absorber un material antes de la rotura, o el grado de cohesión entre moléculas de un material. La tenacidad es un parámetro de suma importancia en propiedades mecánicas de materiales, en el caso de polímeros es deseado un incremento en este parámetro para asegurar la calidad en los productos. Tomando en cuenta esto, podemos analizar de la Tabla 3.13 un aumento en la tenacidad del PLA cuando el sistema ternario de PLA-NE-Ag-GTA trabaja en conjunto. Una posible explicación a este fenómeno

sinérgico es el aumento en la movilidad de las cadenas del polímero en las zonas amorfas como resultado de la incorporación del plastificante de bajo peso molecular GTA, el cual acelera el proceso de cristalización fomentado por las NE-Ag que sirven como agente nucleante de la matriz polimérica dando como resultado un aumento en las propiedades mecánicas [23, 29, 11].

Tabla 3.13. Propiedades mecánicas de los nanocompositos PLA/NE-Ag con y sin plastificante GTA.

No.	Muestra	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)	Elongación a la ruptura (%)	Tenacidad (MJ/m ³)
1	PLA	6898 ± 338	65.6 ± 3.3	1.8 ± 0.5	0.7 ± 0.2
2	PLA-GTA	5374 ± 1216	50.5 ± 5.8	2.2 ± 1.0	0.9 ± 0.3
4	PLA-0.01NE	6544 ± 472	57.2 ± 2.5	1.0 ± 0.4	0.5 ± 0.1
5	PLA-0.025NE	6457 ± 225	57.8 ± 3.1	1.1 ± 0.4	0.5 ± 0.1
6	PLA-0.05NE	6124 ± 179	50.8 ± 1.3	1.5 ± 0.3	0.5 ± 0.2
7	PLA-0.075NE	6653 ± 417	52.7 ± 0.4	1.5 ± 0.5	0.65 ± 0.1
8	PLA-0.1NE	6502 ± 60	48.0 ± 0.3	0.9 ± 0.1	0.3 ± 0.5
9	PLA/0.01NE-GTA	7303 ± 727	53.0 ± 2.2	1.0 ± 0.2	0.4 ± 0.05
10	PLA/0.025NE-GTA	6162 ± 841	44.0 ± 3.6	1.1 ± 0.3	0.4 ± 0.1
11	PLA/0.05NE-GTA	5571 ± 574	32.3 ± 5.5	15.8 ± 0.8	3.7 ± 0.4
12	PLA/0.075NE-GTA	3045 ± 707	32.7 ± 5.7	4.3 ± 0.7	1.1 ± 0.3
13	PLA/0.1NE-GTA	2146 ± 423	24.1 ± 2.8	7.2 ± 0.8	1.4 ± 0.5

3.2.12. Microscopia Óptica

En la Figura 3.35 se muestran micrografías de las muestras de PLA/NE-Ag recocidas a 100 °C durante diferentes lapsos de tiempo para analizar la cristalización del PLA. En general, como se analizó por DSC y XRD el PLA es totalmente amorfo en su estructura al ser fundido o procesado y enfriarse debido a la baja cinética de cristalización [8, 77]. Comparando las imágenes de la Figura 3.35, correspondientes a muestras de PLA/0.025-Ag y PLA/0.1NE-Ag, la muestra con bajo contenido de NE's-Ag y el tiempo de recocido es 0 min no se observan cristales formados en la matriz de PLA, ya que la muestra con 0.1% NE-Ag presenta indicios de pequeños cristales dispersos como efecto de la nucleación.

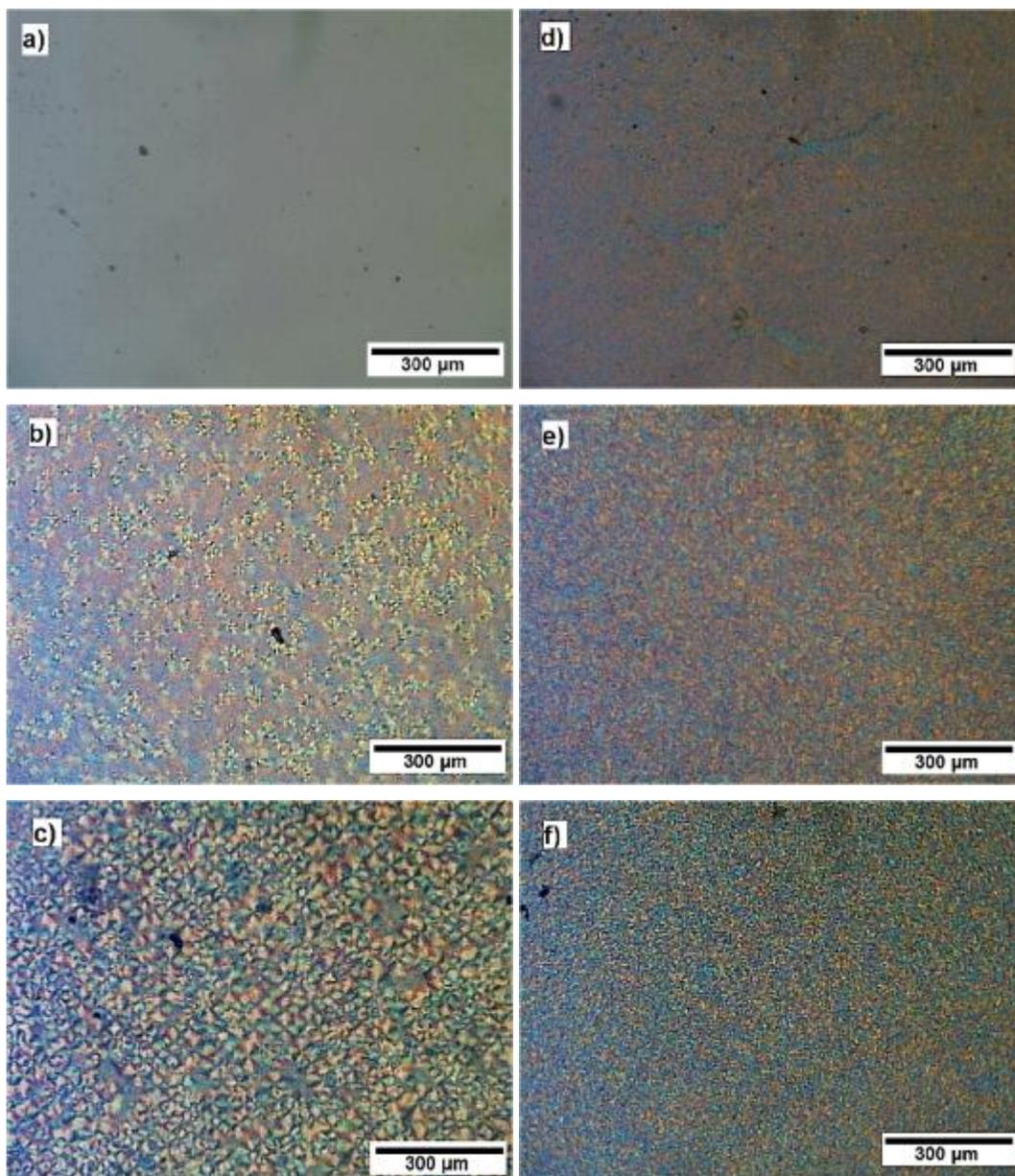


Figura 3.35. Micrografías de luz polarizada de muestras de PLLA/NE-Ag con recocido a 110°C: PLA-0.025NE a) 0, b) 2, c) 5 min y PLA-0.1NE d) 0, e) 2, f) 5 min.

Cuando el nanocompuesto es recocido a solo 2 min en la muestra con bajo contenido de NE-Ag (0.025%) comienzan a crecer cristales dispersos con cierta distancia uno de otro debido a la cantidad baja de sitios nucleantes. Un caso contrario ocurre en la muestra con 0.1% en donde se observa una muestra totalmente cristalizada (Figura 3.35e). Al finalizar los 5 minutos a 100°C las dos muestras han sido totalmente cristalizadas, con la única diferencia de que la muestra con menor porcentaje de NE-Ag presenta cristales de mayor diámetro (~60 μm) comparado con los pequeños cristales (~10 μm de diámetro) en la muestra con mayor contenido en peso de NE's-

Ag debido al limitado espacio de crecimiento entre una y otra (Figuras 3.36a y b). Resultados similares respecto a la morfología y tamaño de cristal han sido obtenidos cuando el PLA es plastificado [121] y nucleado con otras nanopartículas como relleno [122, 106].

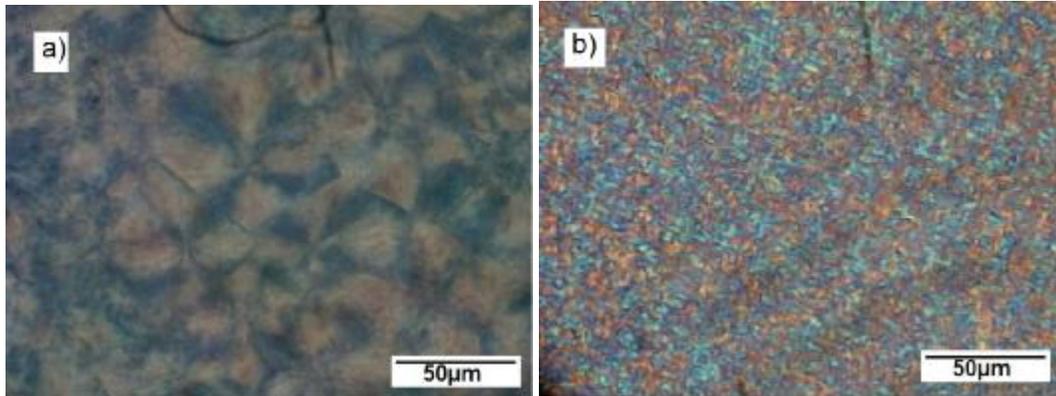


Figura 3.36. Micrografías de luz polarizada de muestras de PLLA/NE-Ag con recocido a 110°C a 63x de magnificación.

3.2.13. Microestructura por SEM de la superficie fracturada

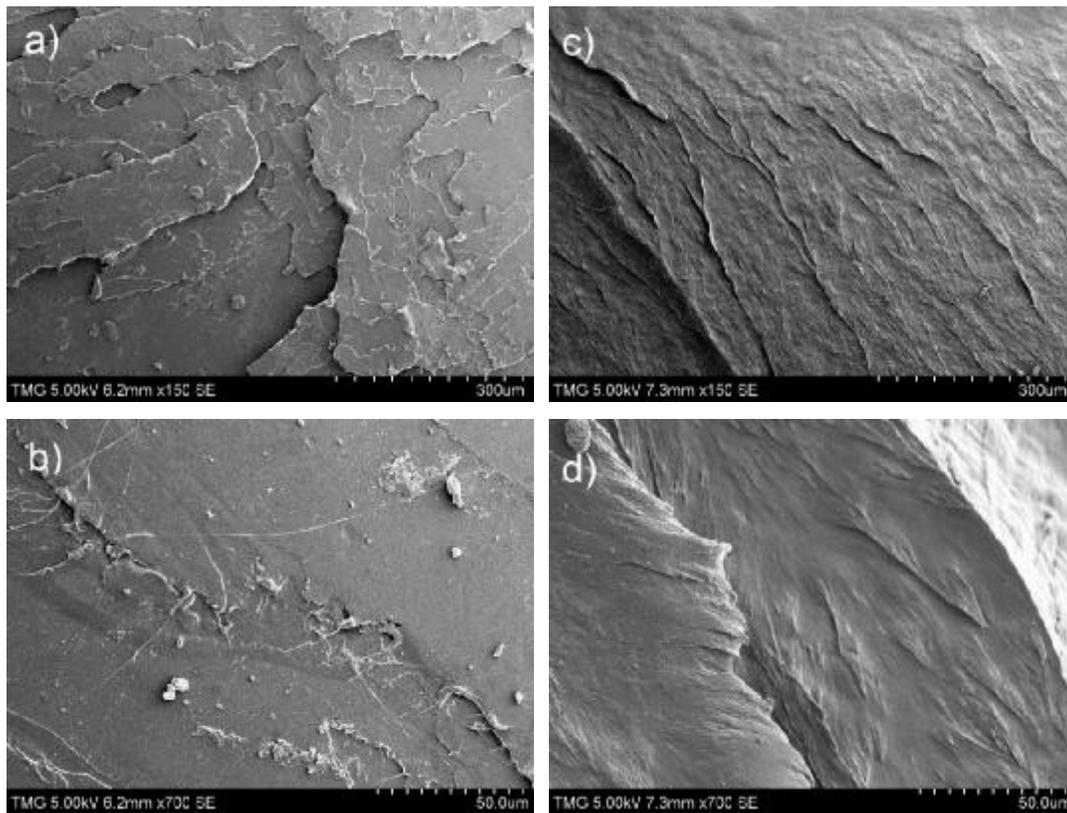


Figura 3.37. Micrografías SEM de la superficie fracturada en pruebas tensiles. Muestras de PLA puro a) x160, b) x700 y PLA/NE-Ag-GTA c) x160, d) x700.

La Figura 3.37 muestra el análisis superficial realizado a muestras de PLA puro y PLA/NE-Ag modificadas con GTA fracturadas por pruebas de tensión con la finalidad de analizar el comportamiento plástico al aplicarse un esfuerzo a la muestra sólida. De acuerdo a la Figura 3.37a, la muestra de PLA puro presenta una superficie más suave y continua comparada con la muestra PLA/NE-GTA, donde claramente se observan numerosas fibrillas sobre el total de la superficie lo cual de acuerdo con Herrera y col. es indicativo de un efecto masivo de rupturas, el cual resulta en una fractura dúctil [23]. Como es de esperarse, la muestra de PLA puro muestra un comportamiento rígido en su superficie, el cual concuerda con los resultados de pruebas tensiles.

La imagen de la Figura 3.38 muestra una mejor resolución en donde se destaca el efecto de múltiples fracturas (señaladas con flechas). Además en la Figura 3.38c y d se pueden apreciar pequeñas formación de cavidades de alrededor de 800 nm como resultado del efecto de plastificación. En la Figura 3.38d se aprecian también múltiples fracturas dentro de las cavidades de la zona de estrangulamiento, lo cual concuerda con similares investigaciones realizadas [23].

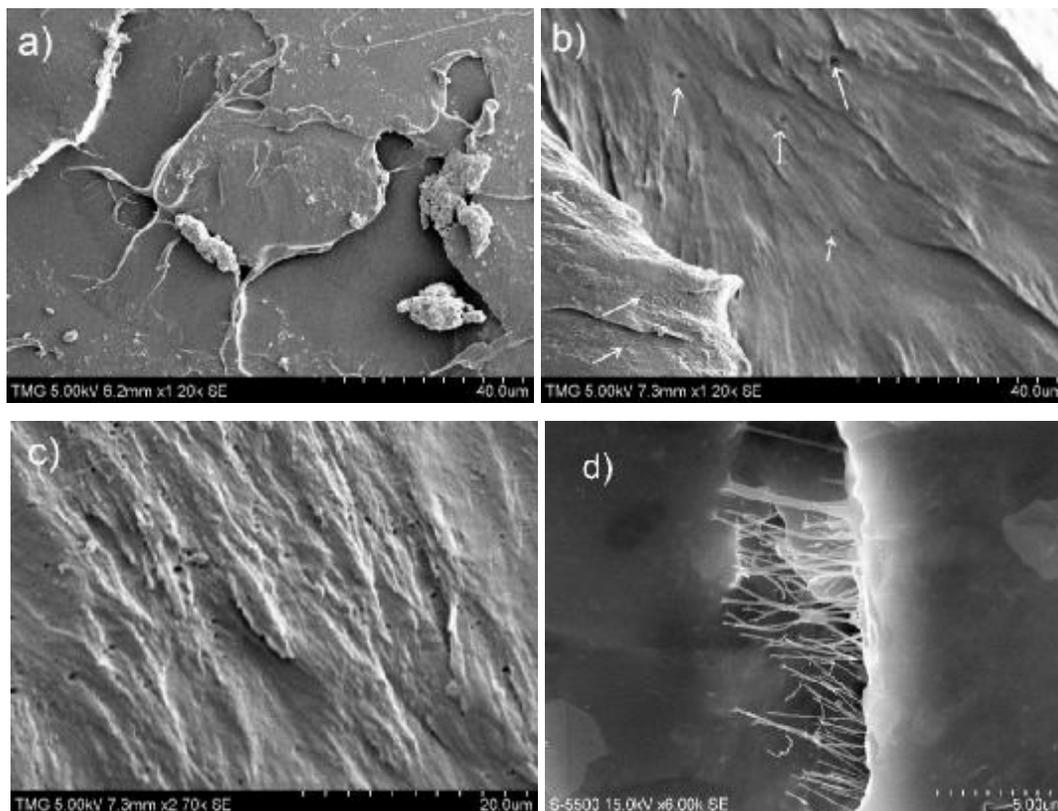


Figura 3.38. Micrografías SEM. a) PLA puro a x1200 y PLA/NE-Ag-GTA a b) x1200, c) x2700, d) x6000.

3.2.14. Permeabilidad O₂

La permeabilidad en una matriz polimérica es determinada por la solubilidad y difusividad, también por el cuadrado medio del desplazamiento (longitud total del patrón recorrido) dividido por el espesor de la muestra. En teoría, es de esperarse que la adición de nanorellenos en una matriz polimérica afecte la solubilidad y difusividad de la molécula penetrante, afectando el patrón de tortuosidad directamente cuando es forzado a viajar alrededor de rellenos impermeables y más aun de manera indirecta cuando el polímero es inducido a una alineación de sus cadenas o modificación de sus cristales. Algunos otros factores que afectan la permeabilidad incluyen la solubilidad y la difusividad del penetrante dentro del polímero, el empacamiento del polímero y la complejidad de los grupos laterales de las cadenas, polaridad, cristalinidad, orientación, rellenos, humedad y plastificación [17].

Tabla 3.14. Valores de permeabilidad de oxígeno de muestras de PLA y nanocompuestos de PLA a 23°C y 0% RH.

Muestra	Espesor (μm)	Permeabilidad (cc·mm/m ² ·d)
PLA	227	2118
PLA/0.05NE	195	63
PLA/0.075NE	219	53
PLA/0.1NE	215	64
PLA/0.05NE-GTA	197	65
PLA/0.075NE-GTA	161	25
PLA/0.1NE-GTA	327	220

La Tabla 3.14 muestra los resultados de permeabilidad O₂ llevados a cabo en películas de PLA puro y nanocompositos de PLA. En general, las muestras de PLA/NE-Ag presentan una drástica disminución en la permeabilidad, ya que el PLA puro presenta un valor de 2118 cc·mm/m²·d, el cual comparado con el PLA con 0.075% de NE-Ag y plastificante con 18 cc·mm/m²·d (ver Figura 3.39). La muestra PLA/0.1NE-GTA presenta un ligero aumento en la tendencia de resultados, lo cual podría deberse a que la película utilizada para la medición no presentaba una zona totalmente homogénea del nanorelleno o del plastificante. Así, es posible deducir que el aumento en las propiedades de barrera de los nanocompositos de PLA es explicado desde el punto de vista de un aumento en la cristalinidad del PLA, ya que el empaquetamiento de los

crisales propicia un camino tortuoso a las moléculas de oxígeno, las cuales a su vez encuentran un camino a través de las zonas amorfas del PLA, rodeando tanto las NE-Ag como los cristales formados alrededor de la nanopartícula (Esquema de la Figura 3.39). La tendencia observada es frecuentemente explicada en la literatura por la inclusión de esferulitas en la matriz del polímero [123], lo cual se relaciona con las formas de cristal esferulíticas observadas durante el proceso de cristalización en microscopía óptica de luz polarizada.

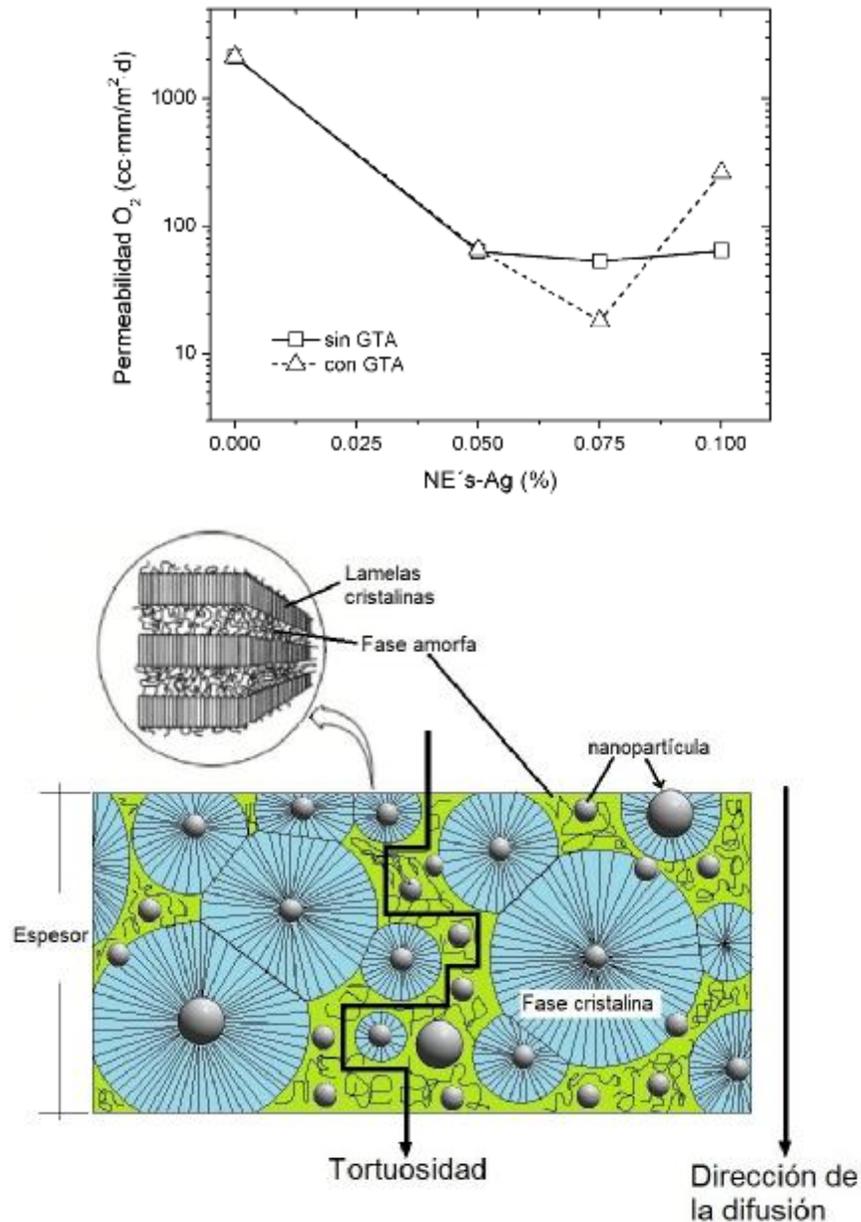


Figura 3.39. Grafica de permeabilidad O₂ vs contenido de NE's-Ag (arriba). Esquema del modelo de tortuosidad aplicado al sistema PLA/NE-Ag-GTA.

3.2.15. Propiedades antibacteriales

Como se mencionó en el capítulo 1.11.3 del marco teórico, las NP's-Ag son de gran interés debido a sus propiedades antibacteriales, en parte debido a la liberación de Ag^+ y su gran área superficial. En la Figura 3.40 se ilustran las muestras de PLA puro y nanocompuestos de PLA con 0.1% de NE's-Ag y GTA en un plato agar con búfer PBS y cultivos *E. coli*. Además, en la Figura 3.41, la gráfica comparativa de las muestras con resultados en CFU/ml (Unidades formadoras de colonias/ml) de nanocompositos de PLA son mostrados. De acuerdo a la población inicial del cultivo de *E. Coli* (10^6), transcurridas las 4 h de incubación se nota un ligero incremento en la población de las bacterias colonizadas en la muestra de PLA (Figura 3.41). De la primera columna titulada "Control", la cual se refiere a la muestra que contiene únicamente el cultivo de *E. Coli*, generalmente el resultado es igual o muy cercano al de la muestra que no contiene NE-Ag, en este caso la muestra de PLA puro. Esta muestra denominada "Control" se prepara con el fin de ver que ninguna bacteria muere a causa de las condiciones de incubación (ejemplo: Temperatura, pH, cantidad de aire, etc.), sino a causa del agente antimicrobiano (NE-Ag).

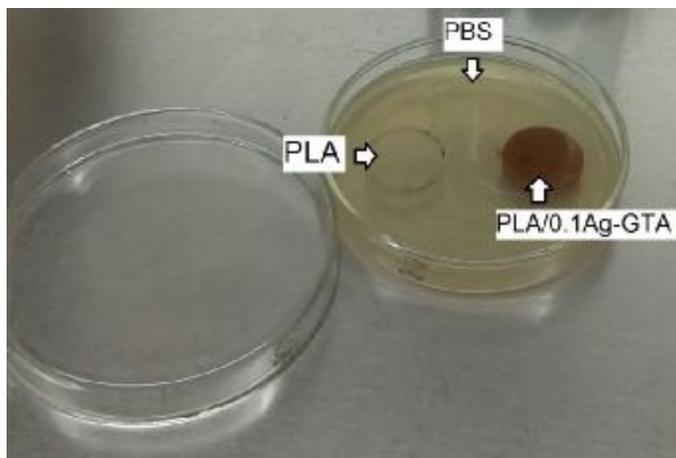


Figura 3.40. Pruebas antibacteriales de muestras de PLA puro y PLA/0.1NE-Ag-GTA por el método Agar en PBS con bacterias *E. Coli*.

La columna de PLA puro presenta un incremento en las CFU, al no tener una concentración de NE's-Ag en contacto con las bacterias. La última columna representa la muestra de PLA con 0.1% de NE's-Ag con plastificante GTA, siendo esta última la muestra con menor población de bacterias, debido a la presencia de las NE's-Ag, por lo que se confirma la actividad antibacterial de las NE-Ag luego de 4 hr en incubación. Por lo tanto, el sistema PLA/NE's-Ag-GTA

propuesto muestra fuertes indicios de actividad antibacterial contra *E. coli*, aun y cuando las NE's-Ag están encapsuladas dentro de la matriz polimérica, lo que hace suponer que ciertas NE's están aún presentes en la superficie del material actuando como reservorios de los Ag⁺ tal y como se muestra en el esquema de la Figura 3.39.

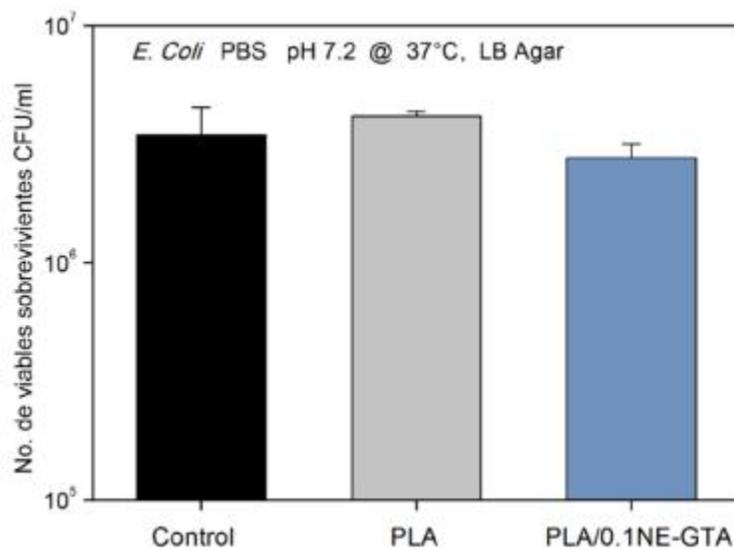


Figura 3.41. Análisis antibacterial de nanocompositos de PLA utilizando la bacteria *E. Coli*.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los objetivos planteados, la presente investigación se centró en la síntesis y caracterización del sistema nanocompuesto PLA/NE's-Ag-GTA para una posible aplicación en la industria de empaques y alimentos. Es por esto que en base a los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización se llegó a las siguientes conclusiones:

- Se sintetizaron NP's-Ag con morfología esférica y prismática a partir del método de reducción química evaluando diferentes técnicas de transferencia de un medio acuoso a un solvente con el objetivo de evitar la degradación del PLA por hidrólisis en el proceso de mezclado por fusión del polímero. Las diferentes formas de NP sintetizadas fueron caracterizadas para examinar la morfología y tamaños obtenidos por microscopia SEM, dispersión de luz dinámica (DLS), y propiedades ópticas por UV-vis obteniendo tamaños de partícula nanoesféricas (NE) de alrededor de 30 nm de diámetro y prismas (NPr) con longitud de arista de 55 nm y espesor de 4 nm.
- La transferencia de NE's-Ag de un medio acuoso a un solvente (cloroformo) fue realizado adecuadamente, siendo incorporadas en la matriz de PLA por el método de fusión a 180°C.
- La transferencia de NPr's-Ag no pudo ser llevada con éxito a la matriz de PLA, debido a que se presentó precipitación durante el proceso de fusión, por lo que se utilizó el método solvente. Sin embargo, aun así las NPr's precipitaron estando encapsuladas en el polímero, debido a la falta de estabilidad en su forma.
- Las propiedades ópticas de los nanocompuestos demuestran que las NE's-Ag están muy bien dispersas en la matriz de PLA debido al intenso pico RPS a 400 nm, típico de nanopartículas esféricas monodispersas con tamaños menores de 30 nm.
- El incremento gradual en el porcentaje de fase cristalina del PLA al aumentar el contenido en peso de NE's-Ag es corroborado por las técnicas de caracterización FTIR, DSC, XRD y DMA, confirmando el efecto nucleante de las NE's-Ag.
- Las mezclas de PLA/NE-Ag fueron caracterizadas por DSC y TMDSC, observándose una tendencia en la disminución de la T_g conforme son agregadas NE-Ag de 0.01 a 0.1% a la matriz PLLA. La caída en la T_g se debe a una mayor movilidad de las cadenas poliméricas en su fase amorfa, debido a que el plastificante de bajo peso molecular sirve

como lubricante de las cadenas de PLA. Más aun, el espacio interparticular de las NE's-Ag promueve el adelgazamiento de las cadenas del PLA desenredando aún más la red. Como una consecuencia de la mayor movilidad del polímero en la fase amorfa, el porcentaje de cristalinidad aumenta cuando las NE's-Ag y el plastificante GTA son añadidos a la fase continua de PLA, lo cual sugiere que tanto las nanopartículas como el plastificante trabajan sinérgicamente.

- Isotermas de cristalización a 100°C de los nanocompositos PLA/NE-Ag comprueban que hay una aceleración en el proceso de cristalización cuando el plastificante y las NE's-Ag son añadidas hasta alcanzar la cristalinidad total. Este efecto es observado directamente en las muestras por microscopia de luz polarizada, en donde las películas de PLA/NE-Ag-GTA recocidas a 100°C muestran un crecimiento de cristales más pequeños y compactos en un menor lapso de tiempo.
- Cristales tipo α más compactos o empaquetados fueron analizados por XRD en nanocompuestos de PLA. El PLA puro presento cristales más desordenados y menos compactos α' en su estructura cristalina.
- Las propiedades mecánicas incrementan de acuerdo al arreglo cristalino observado en las técnicas DSC y XRD, ya que los nanocompuestos de PLA/NE-Ag-GTA presentan una mayor tenacidad. Los resultados de tenacidad están en acuerdo con los resultados alcanzados por DMA, en donde un incremento en el módulo de almacenamiento en la región vítrea y gomosa es obtenido. El comportamiento dúctil fue confirmado en la ruptura de los nanocompuestos, ya que numerosas fibrillas fueron observadas en la superficie de la muestra.
- Los análisis FTIR muestran degradación térmica del PLA puro durante el proceso de fusión del polímero, lo cual es independiente del sistema binario o ternario. Mientras que las pruebas TGA no evidencian una gran pérdida de masa de los nanocompuestos de PLA/NE's-GTA en la temperatura de procesamiento.
- Las pruebas de reología demuestran una buena dispersión de las NE's-Ag, las cuales concuerdan con las técnicas DSC en cuanto a la mayor movilidad de las cadenas del PLA debido a la caída del índice de viscosidad. La viscosidad disminuyo como un efecto de la forma esférica metálica, ya que tamaños por debajo de 30 nm contribuyen a un

incremento en la energía de activación debido a la disipación de calor de las NE's-Ag dispersas en la matriz polimérica las cuales a su vez actúan como un lubricante.

- Las pruebas de permeabilidad O₂ muestran que los nanocompuestos PLA/NE-Ag-GTA tienen excelentes propiedades de barrera de gases al presentar una caída en la permeabilidad, lo cual puede ser explicado desde el punto de vista de cristales más compactos en la matriz de PLA o abundancia de cristales α (cristales con mayor empaquetamiento). Por lo tanto, la molécula penetrante recorre un camino tortuoso al atravesar un polímero más cristalino y NE's-Ag metálicas solidas dispersas.
- La tendencia en los resultados de propiedades antibacteriales de los nanocompositos cumplen con la expectativa de acuerdo a los estudios hechos por otros autores.

En conclusión, partículas en escala nanométrica de distribución de tamaños homogéneo y dispersas tendrán un efecto sinérgico cuando un plastificante es añadido a la matriz polimerica de PLA. En donde, las nanopartículas tiene la función de formar sitios nucleantes y el plastificante acelerar el proceso de nucleación por la mayor movilidad de las cadenas poliméricas en las zonas amorfas. Todo esto fue demostrado por las diferentes técnicas de caracterización, las cuales muestran que se mejoraron las propiedades del polimero, lo cual es resultado de un cambio en el arreglo macromolecular de un estado amorfo a cristalino. El sistema biopolímero-nanorelleno PLA-NE's-Ag-GTA es una excelente opción desde el punto de vista industrial de empaques y alimentos, ya que se mejoran las propiedades mecánicas y de barrera de gases.

REFERENCIAS

- [1] L. Serna, A. Rodríguez y F. Albán, «Acido Polilactico (PLA): Propiedades y Aplicaciones,» *Ingeniería y Competitividad*, vol. 5, pp. 16-26, 2003.
- [2] K. Shameli, M. Bin-Ahmad, W. Zin Wan, N. Ibrahim, R. Rahman, M. Jokar y M. Darroudi, «Silver/poly (lactid acid) nanocomposites: preparation, characterization, and bacterial activity,» *International Journals of Nanomedicine*, vol. 5, p. 573, 2010.
- [3] A. Elsaesser y C. Howard, «Toxicology of nanoparticles,» *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 64, pp. 129-137, 2012.
- [4] H. Korbekandi y S. Iravani, “Silver Nanoparticles” *The Delivery Nanoparticles*, Croatia: InTech, 2012.
- [5] V. Melinte, T. Buruiana, I. Moraru y E. Buruiana, «Silver-polymer composite materials with antibacterial properties,» *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 6, n° 1, pp. 213-223, 2011.
- [6] M. Stensberg, Q. Wei, E. McLamore, D. Porterfield, A. Wei y M. Sepulved, «Toxicological studies on silver nanopartiles: challenges and opportunities in assessment, monitoring and imaging,» *Nanomedicine (Lond)*, vol. 6, pp. 879-898, 2011.
- [7] A. Mclaulhin y N. Thomas, «Advances in Polymer Nanocomposites,» de *Biodegradable Polymer Nanocomposites*, USA, Woodhead Publishing, 398, p. 398.
- [8] R. Auras, L. Lim, S. Selke y H. Tsuji, *Poly(lactic acid): synthesis, structure, properties, processing, and application*, New Jersey: Willey & Sons, 2010.
- [9] K. Nampoothiri, N. Nair y R. John, «An Overview of the Recent Developments in Polylactide (PLA) Research,» *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 8493-8501, 2010.
- [10] H. Liu y J. Zhang, «Research Progress in Toughening Modification of Poly(lactid acid),» *Polymer Physics*, vol. 49, pp. 1051-1083, 2011.
- [11] S. Saeidlou, M. Huneault, H. Li y C. Park, «Poly(lactic acid) crystallization,» *Progress in Polymer Science*, vol. 37, pp. 1657-1677, 2012.
- [12] J. Puiggali, Y. Ikada, H. Tsuji, L. Cartier, T. Okihara y B. Lotz, «The frustrated structure of poly(L-lactide),» *Polymer*, vol. 41, pp. 8921-8930, 2000.
- [13] J. P. Kalish, K. Aou, X. Yang y S. L. Hsu, «Spectroscopic and thermal analyses of a0 and a crystalline forms of poly(L-lactic acid),» *Polymer*, vol. 52, pp. 814-821, 2011.

- [14] X. Chen, L. Han, T. Zhang y J. Zhan, «Influence of crystal polymorphism on crystallinity calculation of poly(L-lactic acid) by infrared spectroscopy,» *Vibrational Spectroscopy*, vol. 70, pp. 1-5, 2014.
- [15] L. Lim, R. Auras y M. Rubino, «Processing technologies for poly(lactic acid),» *Progress in Polymer Science*, vol. 33, pp. 820-852, 2008 .
- [16] J. Lauritzen y J. Hoffman, «Extension of theory of growth of chain-folded polymer crystals to large undercoolings,» *Journal of Applied Physics*, vol. 44, pp. 4340-4342, 1973.
- [17] L. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, New Jersey: Willey & Sons, 2006.
- [18] R. Al-Itry, K. Lamnawar y A. Mazzouz, «Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized exposy,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, pp. 1898-1914, 2012.
- [19] R. Rasal, A. Janorkar y D. Hirt, «Poly(lactic acid) modifications,» *Progress in Polymer Science*, vol. 35, pp. 338-356, 2010.
- [20] T. Eberhard, S. Wolfgang y W. Rolf, «US6145511 (A) - Filter cigarette». US Patente US6145511 (A), 14 11 2000.
- [21] Food and Drug Administration, «Glycerin and Glycerides,» FDA, U.S., 2014.
- [22] K. Oksman, M. Skrifvars y J. Selin, «Natural fibres as reinforcement in Polylactyd Acid (PLA) Composites,» *Composites Science and Technology*, vol. 63, pp. 1317-1324, 2003.
- [23] N. Herrera, A. P. Mathew y K. Oksman, «Plasticized polylactic acid/cellulose nanocomposites prepared using melt-extrusion and liquid feeding: mechanical, thermal and optical properties,» *Composites Science & Technology*, vol. 106, pp. 149-155, 2015.
- [24] J. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu y P. Dubois, «Polylactide (PLA)- based nanocomposites,» *Progress in Polymer Science*, pp. 1-39, 2013.
- [25] A. Mazrouaa, «Polypropylene,» de *Polypropylene Nanocomposites*, Croatia, InTech, 2012, pp. 265-286.
- [26] M. Jang, J. Kim y K. Ihn, «Properties of polypropylene nanocomposites containing silver nanoparticles,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 7, n° 11, pp. 3990-3994, 2007.
- [27] R. Picciochi, Y. Wang, N. M. Alves y J. F. Mano, «Glass transition of semi-crystalline PLLA with different morphologies as studied by dinamic mechanical analysis,» *Colloid and Polymer Science*, vol. 285, pp. 575-580, 2007.

- [28] M. N. Siddiqui, H. H. Redhwi, E. Vakalopoulou, I. Tsagkalias, M. D. Ioannidou y D. S. Achilias, «Synthesis, characterization and reaction kinetics of PMMA/silver nanocomposites prepared via in situ radical polymerization,» *European Polymer Journal*, vol. 72, pp. 256-259, 2015.
- [29] C. Roth y J. Dutcher, «Glass transition and chain mobility in thin polymer films,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 584, pp. 13-22, 2005.
- [30] J. Jancar, J. Douglas, F. Starr, S. Kumar, P. Cassagnau, A. Lesser, S. Sternstein y M. Buehler, «Current issues in research on structure-property relationships in polymer nanocomposites,» *Polymer*, vol. 51, pp. 3321-3343, 2010.
- [31] H. Giles, *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook*, NY, USA: William Andrew Publishing, 2005.
- [32] S. Ray, P. Maiti, M. Okamoto, Y. K y K. Ueda, «New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterisation and properties,» *Macromolecules*, vol. 35, pp. 3104-3110, 2002.
- [33] P. Maiti, C. Batt y E. Giannelis, «Biodegradable polyester/layered silicate nanocomposites,» de *Nanomaterials for Structural Applications*, USA, Materials Research Society, 2003.
- [34] N. Pham Hoai, M. Kaneko, N. Ninomiya, A. Fujimori y T. Masuko, «Melt intercalation of poly (l-lactide) chains into clay galleries,» *Polymer*, vol. 46, n° 18, pp. 7403-7409, 2005.
- [35] L. Cabedo, J. Feijoo, M. Villanueva, J. Lagaron y J. Saura, «Comparación entre nanocompuestos biodegradables de poli(ácido láctico) (PLA) amorfo con arcillas de distinta naturaleza,» *Revista de Plasticos Modernos*, vol. 584, pp. 177-183, 2005.
- [36] T. Lozano, P. Lafleur, M. Grmela y C. Thibodeau, «Effect of Filler Dispersion on Polypropylene Morphology,» *Polymer Engineering and Science*, vol. 44, n° 5, pp. 880-890, 2004.
- [37] M. Fuad, H. Hanim, R. Zarina, Z. Ishak y A. Hassam, «Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites-Effects of Processing Techniques and Maleated Polypropylene Compatibiliser,» *Express Polymer Letters*, vol. 4, n° 10, pp. 611-620, 2010.
- [38] M. Ton-That, F. Perrin-Sarazin, K. Cole, M. Bureau y J. Denault, «Polyolefin Nanocomposites: Formulation and Development,» *Polymer Engineering and Science*, vol. 44, n° 7, pp. 1212-1219, 2004.
- [39] P. Ajayan, L. Schadler y P. Braun, *Nanocomposite science and technology*, USA: Wiley, 2003.
- [40] J. Koo, *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization and Applications*, USA: McGraw-Hill, 2006.

- [41] Marquis D.M., E. Guillaume y C. Chivas-Joly, «Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods,» de *Properties of Nanofillers in Polymer*, Croatia, Intech, 2011, pp. 261-284.
- [42] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Hoboken: Wiley, 2005.
- [43] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan y M. El-Sayed, «Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes,» *Chemical Reviews*, vol. 105, n° 4, pp. 1025-1102, 2005.
- [44] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and applications*, USA: Imperial College Press, 2004.
- [45] D. Cruz, M. Rodriguez, J. Lopez, M. Herrera, A. Orive y A. Creus, «Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda,» *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 3, pp. 67-78, 2012.
- [46] B. Tang, S. Xu, X. Hou, J. Li, L. Sun, W. Xu y X. Wang, «Shape evolution of silver nanoplates through heating and photoinduction,» *ACS Applied Material Interfaces*, vol. 5, pp. 646-653, 2013.
- [47] A. Le Beulze, E. Duguet, S. Mornet, J. Majimel, M. Treguer-De la Pierre, S. Ravaine, I. Florea y O. Ersen, «New insights into the side-face structure, growth aspects, and reactivity of Ag nanoprisms,» *Langmuir*, vol. 30, pp. 1424-1434, 2014.
- [48] S. Solomon, M. Bahadory, A. Jeyarajasingam, S. Rutkowsky, C. Boritz y L. Mulfinger, «Synthesis and study of silver nanoparticles,» *Journal of Chemical Education*, vol. 84, n° 2, p. 322, 2007.
- [49] I. López, *Deposición Electroforética de Nanopartículas de Plata y su Aplicación como Sustratos Bidimensionales para Espectroscopia Raman aumentada en Superficies*, Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, Monterrey, NL: UANL, 2012.
- [50] C. Beer, R. Foldbjerg, Y. Hayashi, D. Sutherland y H. Autrup, «Toxicity of silver nanoparticles-nanoparticle or silver ion?,» *Toxicology Letters*, vol. 208, pp. 286-292, 2012.
- [51] F. Ribeiro, J. Gallego-Urrea, K. Jurkschat, A. Crossley, M. Haselov, C. Taylor, A. Soares y S. Loureiro, «Silver nanoparticles and silver nitrate induce high toxicity to *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna* and *Danio rerio*,» *Science of the Total Environment*, Vols. %1 de %2466-467, pp. 232-241, 2014.
- [52] F. Gottschalk, T. Sonderer, R. Scholz y B. Nowack, «Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for different regions,» *Environmental Science and Technology*, vol. 43, pp. 9216-9222, 2009.
- [53] Y. Matuk, M. Ghosh y C. McCulloch, «Distribution of silver in the eyes and plasma proteins of the albino rat. Can.,» *Journal of Ophthalmology*, vol. 16, pp. 145-150, 1981.

- [54] T. Fox y P. Flory, «Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight,» *Journal of Applied Physics*, vol. 21, p. 581, 1950.
- [55] Y. Wang, S. F. Funari y J. F. Mano, «Influence of Semicrystalline Morphology on the Glass Transition of Poly(L-lactic acid),» *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 207, pp. 1262-1271, 2006.
- [56] B. Wunderlich, «Reversible crystallization and the rigid-amorphous phase in semicrystalline macromolecules,» *Progress in Polymer Science*, vol. 28, pp. 383-450, 2003.
- [57] E. Zuza, J. Ugartemendia, A. Lopez, E. Meaurio, A. Lejardi y J. Sarasua, «Glass transition behavior and dynamic fragility in polylactides containing mobile and rigid amorphous fractions,» *Polymer*, vol. 49, pp. 4427-4432, 2008.
- [58] R. Chartoff, «Thermal analysis of Polymers,» de *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, USA, Wiley & Sons, 2005, pp. 1-85.
- [59] L. Thomas, «Modulated DSC Paper #1 Why Modulated DSC®? ; An Overview and Summary of advantages and disadvantages relative to traditional DSC,» TA Instruments, USA, 2016.
- [60] J. Menczel y R. B. Prime, *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, USA: Wiley & Sons, 2009.
- [61] T. G. Fox, «Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system,» *Bulletin of the American Physic Society*, vol. 1, p. 123, 1956.
- [62] E. Piorkowska y G. C. Rutledge, *Handbook of Polymer Crystallization*, USA: Wiley & Sons, 2013.
- [63] H. Mark, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, USA: Wiley & Sons, 2003.
- [64] C. D. Han, *Rheology and Processing of Polymeric Materials*, New York: Oxford University Press, 2007.
- [65] J. Dealy y J. Wang, *Melt Rheology an its Applications in the Plastic Industry*, Montreal: Springer, 2013.
- [66] M. Kontopoulou, *Applied Polymer Rheology: Polymeric Fluids with Industrial Applications*, USA: Wiley & Sons, 2012.
- [67] E. Manias, «Polymer Nanocomposites Technology, Fundamentals of Barrier,» de *TAPPI 2009: Flexible packaging*, 2009.
- [68] G. Choudalakis y A. D. Gotsis, «Permeability of Polymer/ Clay Nanocomposites: A review,» *European Polymer Journal*, vol. 45, pp. 967-984, 2009.

- [69] A. P. Kulkarni, K. Munechika, K. M. Noone, J. M. Smith y D. S. Ginger, «Phase transfer of large anisotropic plasmon resonant silver nanoparticles from aqueous to organic solvent,» *Langmuir*, vol. 25, nº 14, pp. 7932-7939, 2009.
- [70] V. Vodnik, D. Bozanic, E. Dzunuzovic, J. Vukovic y J. Nedeljkovic, «Thermal and optical properties of silver-poly(methylmethacrylate) nanocomposites prepared by in-situ radical polymerization,» *European Polymer Journal*, vol. 46, pp. 137-144, 2010.
- [71] M. Arrieta, J. Lopez, S. Ferrandiz y M. Peltzer, «Characterization of PLA-Limonene blends for food packaging applications,» *Polymer Testing*, vol. 32, pp. 760-768, 2013.
- [72] N. Reddy, D. Nama y Y. Yang, «Polylactic acid/polypropylene polyblend fibers for better resistance to degradation,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, pp. 233-241, 2008.
- [73] R. Csizmadia, G. Faludi, K. Renner, J. Moczo y B. Pukanszky, «PLA/wood biocomposites: improving composite strength by chemical treatment of the fibers,» *Composites: Part A*, vol. 53, pp. 46-53, 2013.
- [74] P. Pages, F. Carrasco, J. Gamez-Perez, O. Santana y M. Maspoch, «Procesado del ácido polilactico (PLA) y de nanocompuestos PLA/montmorillonita en planta piloto: Estudio de sus cambios estructurales y de su estabilidad térmica,» *Afinidad LXVI*, vol. 545, pp. 14-20, 2010.
- [75] S. Tjong y S. Bao, «Structure and Mechanical Behavior of Isotactic Polypropylene Composites Filled with Silver Nanoparticles,» *e-Polymers*, vol. 7, pp. 1618-1634, 2007.
- [76] R. Iovino, R. Zullo, M. Rao, L. Cassar y L. Gianfreda, «Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, pp. 147-157, 2008.
- [77] S. Park, M. Todo y K. Arakawa, «Effect of annealing on the fracture toughness of poly(lactic acid),» *Journal of Materials Science*, vol. 39, pp. 1113-1116, 2004.
- [78] J. An, B. Tang, X. Zheng, J. Zhou, F. Dong, S. Xu, Y. Wang, B. Zhao y W. Xu, «Sculpturing Effect of Chloride Ions in Shape Transformation from Triangular to Discal Silver Nanoplates,» *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 15176-15182, 2008.
- [79] A. Henglein, «Colloidal Silver Nanoparticles: Photochemical Preparation and Interaction with O₂, CCl₄ and some Metal Ions,» *Chemistry of Materials*, vol. 10, pp. 444-450, 1998.
- [80] K. Kelly, E. Coronado, L. Zhao y G. Schatz, «The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape and dielectric environment,» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 668-677, 2003.
- [81] S. Sanchez-Valdez, «Sonochemical deposition of silver nanoparticles on linear low density polyethylene/ciclo olefin copolymer blend films,» *Polymer Bulletin*, vol. 71, pp. 1611-1624, 2014.

- [82] H. Huang, X. Ni, G. Loy, C. Chew, K. Tan, F. Loh, J. Deng y G. Xu, «Photochemical formation of silver nanoparticles in poly(N-vinylpyrrolidone),» *Langmuir*, vol. 12, p. 909, 1996.
- [83] L. Liu, C. Burnyeat, R. Lepsenyi, I. Nwabuko y T. Kelly, «Mechanism of shape evolution in Ag nanoprisms stabilized by thiol-terminated poly(ethylene glycol): an in situ Kinect study,» *Chemistry of Materials*, vol. 25, p. 4206, 2013.
- [84] J. An , B. Tang, X. Ning, J. Zhou , S. Xu, B. Zhao y W. Xu , «Photoinduced shape evolution: from triangular to hexagonal silver nanoplates. J Phys Chem C 111:18055-18059.,» *Journal of Physic and Chemistry C*, vol. 111, pp. 18055-18059, 2007.
- [85] P. Van Dong, C. Ha, L. Binh y J. Kasbohm, «Chemical synthesis and antibacterial activity of novel-shaped silver nanoparticles,» *International Nano Letters*, vol. 2, pp. 1-9, 2012.
- [86] Z. Qiao, N. Li, J. Goebel, Z. Lu y Y. Yin, «A systematic study of the synthesis of silver nanoplates: is citrate a "magic" reagent?,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, pp. 18931-18939, 2011.
- [87] M. Bindhu y M. Umadevi, «Synthesis of monodispersed silver nanoparticles using Hibiscus cannabinus leaf extract and its antimicrobial activity,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 101, pp. 184-190, 2013.
- [88] G. Ari y I. Aydin , «Rheological and Fusion Behaviors of PVC Micro- and Nano- composites evaluated from torque rheometer,» *Journal of Vinyl & Additive Technology*, vol. 16, pp. 223-228, 2010.
- [89] X. Xiea, Q. Liua, R. Li, X. Zhou, Q. Zhang, Z. Yu y Y. Mai, «Rheological and mechanical properties of PVC/CaCO₃ nanocomposites prepared by in situ polymerization,» *Polymer*, vol. 45, pp. 6665-6673, 2004.
- [90] J. Puišo, I. Prosyčėvas, A. Guobienė y S. Tamulevičius, «Plasmonic properties of silver in polymer. Mater Sci Eng B 149:230-236,» *Material Science & Engineering B*, vol. 149, pp. 230-236, 2008.
- [91] V. Vodnik, D. Božanić , J. Džunuzović, I. Vukoje, Nedeljkovic y J. Nedeljkovic, «Silver/polystyrene nanocomposites: optical and thermal properties,» *Polymer Composites*, vol. 33, pp. 782-788, 2012.
- [92] M. Radjabian, M. H. Kish y N. Mohammadi, «Characterization of poly (lactic acid) multifilament yarns. I. The structure and thermal behavior,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 117, pp. 1516-1525, 2010.
- [93] E. Meaurio, N. Lopez-Rodríguez y J. R. Sarasu, «Infrared Spectrum of Poly(L-lactide): Application to Crystallinity,» *Macromolecules*, vol. 39, pp. 9291-9301, 2006.

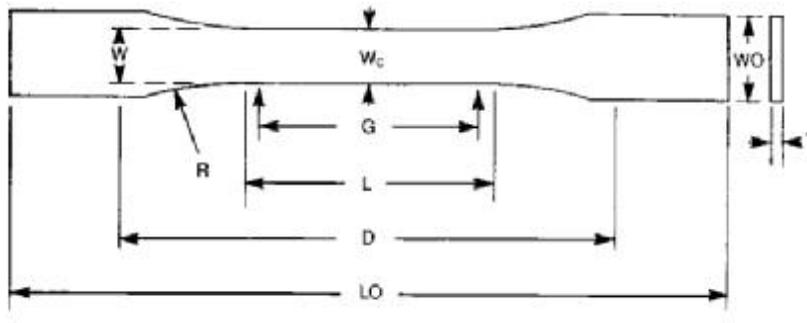
- [94] J. Zhang, Y. Duan, H. Sato, H. Tsuji, I. Noda, S. Yan y Y. Ozaki , «Crystal modifications and thermal behavior of poly(L-lactic acid) revealed by infrared spectroscopy,» *Macromolecules*, vol. 38, pp. 8012-8021, 2005.
- [95] T. Wan, T. Lin y Y. Tu, «Plasticizing effect of glyceryl tribenzoate, dipropylene glycol dibenzoate, and glyceryl triacetate on poly(lactic acid),» *Polymer Engineering & Science*, vol. 56, pp. 1399-1406, 2016.
- [96] A. El-Hadi, «Tough, biodegradable (poly-L-lactic acid) polymer blends,» *Society of Plastics Engineering: Plastics Research Online*, pp. 1-3, 2013.
- [97] M. Cocca, M. L. Di Lorenzo, M. Malinconico y V. Frezza , «Cocca M, DiInfluence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly(L-lactic acid),» *European Polymer Journal*, vol. 47, pp. 1073-1080, 2011.
- [98] J. Zhang, K. Tashiro , H. Tsuji y A. J. Domb , «Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of Poly(lactic acid) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC,» *Macromolecules*, vol. 41, pp. 1352-1357, 2008.
- [99] R. Androsch, C. Schick y M. Di Lorenzo, «Melting of conformationally disordered crystals (α' -phase) of poly(L-lactic acid). *Macromol chem Phys* 215:1134-1139,» *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 215, pp. 1134-1139, 2014.
- [100] S. Huang, H. Li, S. Jiang, X. Chen y L. An, «Crystal structure and morphology influenced by shear effect of poly(l-lactide) and its melting behavior revealed by WAXD, DSC and in-situ POM,» *Polymer*, vol. 52, pp. 3478-3487, 2011.
- [101] N. Delpouve, M. Arnoult, A. Saiter, E. Dargent y J. Saiter, «Evidence of two mobile amorphous phases in semicrystalline polylactide observed from calorimetric investigations,» *Polymer Engineering & Sciences*, vol. 54, pp. 1144-1150, 2014.
- [102] R. Androsch y B. Wunderlich, «The link between rigid amorphous fraction and crystal perfection in cold-crystallized poly(ethylene terephthalate),» *Polymer*, vol. 46, pp. 12556-12566, 2005.
- [103] B. B. Sauer y B. S. Hsiao, «Effect of heterogeneous distribution of lamellar stacks on amorphous relaxations in semicrystalline polymers,» *Polymer*, vol. 36, p. 2553, 1995.
- [104] Z. Tang, C. Zhang, X. Liu y J. Zhu, «The crystallization behavior and mechanical properties of polylactic acid in the presence of a crystal nucleating agent,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 125, pp. 1108-1115, 2012.
- [105] C. Courgneau, V. Ducruet, L. Averous, J. Grenet y S. Domenek, «Nonisothermal crystallization kinetics of poly(lactide)-Effect of plasticizers and nucleating agent,» *Polymer Engineering & Science*, vol. 53, pp. 1085-1098, 2013.

- [106] M. Li, D. Hu, Y. Wang y C. Shen, «Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(lactic acid) Formulations Comprisin Talc with Poly(ethylene glycol),» *Polymer Engineering & Science*, vol. 50, pp. 2298-2305, 2010.
- [107] T. Tabi, I. E. Sajo, F. Szabo, A. S. Luyt y J. G. Kovacs, «Crystallization structure of annealed polylactic acid and its relation to processing,» *eXPRESS Polymer Letter*, vol. 4, pp. 659-668, 2010.
- [108] Y. Q. Zhao, H. Y. Cheung , K. T. Lau , C. L. Xu , D. D. Zhao y H. L. Li, «Silkworm silk/poly(lactic acid) biocomposites: dynamical mechanical, thermal and biodegradable properties,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, pp. 1978-1987, 2010.
- [109] O. Martin y L. Averous, «Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems,» *Polymer*, vol. 42, pp. 6209-6219, 2001.
- [110] K. P. Menard y N. R. Menard , *Encyclopedia of Polymer Science & Technology*, USA: Willey & Sons, 2015.
- [111] J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharaf y I. Jasiuk, «Experimental trends in polymer nanocomposites-a review,» *Material Science & Engineering A*, vol. 393, p. 11, 2005.
- [112] S. Diez-Gutierrez, M. A. Rodriguez-Perez, J. A. De Saja y J. I. Velasco, «Dynamic mechanical analysis of injection-moulded discs of polypropylene and untreated and silane-treated talc- filled polypropylene composites,» *Polymer*, vol. 40, pp. 5345-5353, 1999.
- [113] D. Romanzini, A. Lavoratti, H. Omaghi, S. Amico y A. Zattera, «Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites,» *Materials & Design*, vol. 47, pp. 9-15, 2013.
- [114] G. Gorrasi, A. Sorrentino y R. Pantani, «Gorrasi G, Sorrentino A, Pantani R (2015) Modulation of Biodegradation Rate of Poly(lactic acid) by Silver Nanoparticles. J Polym Environ 23:316–320,» *Journal of Polymer Enviromental*, vol. 23, pp. 316-320, 2015.
- [115] E. Tamjid y B. Guenther, «Rheology and colloidal structure of silver nanoparticles dispersed in diethylene glycol,» *Powder Technology*, vol. 197, pp. 49-53, 2010.
- [116] I. Seshadri, G. Esquenazi, T. Borca-Tasciuc, p. Koblinski y G. Ramanth, «Softening in silver-nanowire-filled polydimethylsiloxane nanocomposites,» *Applied Physics Letters*, vol. 105, pp. 1-5, 2014.
- [117] Y. Yuan, Z. Hu., X. Fu, L. Jiang, Y. Xiao, K. Hu, P. Yan y J. Lei, «Poly(lactic acid) plasticized by biodegradable glyceril lactate,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, p. 43460, 2016.

- [118] A. Méndez-Sánchez, L. Pérez-Trejo y A. Pani, «Determinacion de la viscosidad de fluidos newtonianos y no newtonianos (una revision del viscosimetro de Couette),» *Latin-American Journal of Physics Education*, vol. 4, p. 1, 2010.
- [119] G. Lamberti, G. Peters y G. Titomanlio , «Crystallinity and linear rheological properties of polymers,» *International Polymer Processing XXII*, vol. 3, pp. 303-310, 2007.
- [120] P. H. Hermans y A. Weidinger, «On the determination of the crystalline fraction of polyethylenes from X-ray diffraction. Die Makromol Chemie,» *Die Makromol Cheme*, vol. 44, pp. 24-36, 1961.
- [121] J. Anakabe, A. Huici, A. Eceiza, A. Arbelaiz y L. Avérous, «Combined effect of nucleating agent and plasticizer on the crystallization behaviour of polylactide,» *Polymer Bulletin*, vol. 1, n° 1, pp. 1-15, 2017.
- [122] R. Zhang, Wang Y., K. Wang, G. Zheng, Q. Li y C. Shen, «Crystallization of poly(lactic acid) accelerated by cyclodextrin complex as nucleating agent,» *Polymer Bulletin*, vol. 70, pp. 195-206, 2013.
- [123] C. Courgneau, S. Domenek, R. Lebossé, A. Guinault, L. Avérous y V. Ducruet, «Effect of crystallization on barrier properties of formulated polylactide,» *Polymer International*, vol. 61, pp. 180-189, 2012.
- [124] M. Naitove, «Se preveé una bonanza de los biopolimeros más alla de los degradables,» *Tecnologia de Plasticos*, vol. 63, p. 1, 1998.
- [125] A. Kutvonen, G. Rossi, S. Puisto, N. Rostedt y T. Ala-Nissila, «Influence of nanoparticle size, loading, and shape on the mechanical properties of polymer nanocomposites,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, p. 214901, 2012.
- [126] S. Suprakas, M. Pralay, O. Masami, Y. Kasunobu y U. Kazue, «New Poly(lactide)/Layered Silicate Nanocomposites. Preparation, Characterization and Properties,» *Macromolecules*, vol. 35, pp. 3104-3110, 2002.
- [127] K. Fukushima, D. Tabuani y G. Camino, «Poly(Lactic Acid)/Clay Nanocomposites: Effect of Nature and Content of Clay on Morphology, Thermal and Thermo-Mechanical Properties,» *Materials Science and Engineering C*, vol. 32, pp. 1790-1795, 2012.
- [128] B. Tisserat, N. Josheeb, A. Mahapatrab y F. V. Selling G, «Physical and Mechanical Properties of Extruded Poly(lactic acid) based Paulownia Elongata Biocomposites,» *Industrial Crops and Products*, vol. 44, pp. 88-96, 2013.
- [129] R. Picciochi, Y. Wang, N. Alves y J. Mano, «Glass Transition of Semi-cristalline PLLA with different morphologies as studied by dinamic mechanical analysis,» *Colloid Polymer & Science*, vol. 285, pp. 575-580, 2007.

- [130] H. Li y M. Huneautl, «Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid),» *Polymer*, vol. 48, pp. 6855-6866, 2007.

ANEXOS



The drawing shows a tensile specimen with a central narrow section of width W and length L . The overall length is LO . The width of the narrow section is W_c . The distance between the grips is D . The radius of the fillet is R . The overall width is WO . The thickness is T . The gauge length is G .

Dimensions (see drawings)	4 [0.16] or under		Tolerances
	Type IV ^B	Type V ^{C,D}	
W —Width of narrow section ^{E,F}	8 [0.25]	3.18 [0.125]	± 0.5 [± 0.02] ^{B,C}
L —Length of narrow section	33 [1.30]	9.53 [0.375]	± 0.5 [± 0.02] ^C
WO —Width overall, min ^G	19 [0.75]	...	+ 6.4 [+ 0.25]
WO —Width overall, min ^G	...	9.53 [0.375]	+ 3.18 [+ 0.125]
LO —Length overall, min ^H	115 [4.5]	63.5 [2.5]	no max [no max]
G —Gage length ^I	...	7.62 [0.300]	± 0.25 [± 0.010] ^C
G —Gage length ^I	25 [1.00]	...	± 0.13 [± 0.005]
D —Distance between grips	65 [2.5] ^J	25.4 [1.0]	± 5 [± 0.2]
R —Radius of fillet	14 [0.56]	12.7 [0.5]	± 1 [± 0.04] ^C
RO —Outer radius (Type IV)	25 [1.00]	...	± 1 [± 0.04]

Anexo 1. Dimensiones de las probetas tipo V para pruebas de tensión-deformación de acuerdo a la norma ASTM-D638.