

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DOCTORADO EN CIENCIAS EN MATERIALES



TESIS

EFFECTO SOBRE LA TENACIDAD DE NANOCOMPUESTOS DE POLI ÁCIDO
LÁCTICO/COBRE USANDO UN ELASTÓMERO

Que para obtener el Grado de
Doctor en Ciencias en Materiales

Presenta
M.C. Jesús Eduardo Bautista Del Ángel
D06070768

Director de Tesis
Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda

Co-Director de Tesis
Dra. Paula Wood-Adams



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Cd. Madero, Tamps., a **30 de Mayo de 2019**

OFICIO No.: U3.059/19
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS.

M.C. JESÚS EDUARDO BAUTISTA DEL ÁNGEL
NO. DE CONTROL D06070768
PRESENTE

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. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
VOCAL 1:	DRA. BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ
VOCAL 2:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
VOCAL 3:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
SUPLENTE:	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
DIRECTORA DE TESIS:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
CO-DIRECTORA DE TESIS:	DRA. ANA PAULA WOOD ADAMS

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"EFECTO SOBRE LA TENACIDAD DE COMPUESTOS DE POLI ACIDO LÁCTICO/COBRE
USANDO UN ELASTÓMERO"**

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.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
"Por mi patria y por mi bien"

DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



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

JAMB 'RDMO' jar



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440, Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, e-mail: dir01_cdmadero@tecnm.mx

www.tecnm.mx | www.cdmadero.tecnm.mx

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios y al Señor Jesucristo primeramente por haberme permitido avanzar hasta este nivel de conocimiento.

A mis padres Alonso Bautista Martínez y Juana Margarita Del Angel, por su apoyo durante esta etapa de estudio.

A la Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda por darme la oportunidad de trabajar con ella y ser paciente en los estudios realizados.

A la Dra. Paula Wood-Adams por haberme recibido en la Universidad de Concordia y guiarme en los diferentes análisis.

Al Dr. Homero Salas en su apoyo durante la primera estancia en la Universidad de Concordia.

A los estudiantes de maestría y doctorado del ITCM que me apoyaron en la preparación y envío de muestras a la Universidad de Concordia.

A los técnicos y estudiantes de doctorado de la Universidad de Concordia que me apoyaron en los análisis.

A las instituciones como el CONACyT por el apoyo otorgado durante el doctorado. Al ITCM por darme la oportunidad de estudiar el doctorado. A la Universidad de Concordia por permitirme hacer diferentes estancias desde el 2016-2019. Al Ing. Keese Joziase de Corbion Purac por facilitarnos el poli(ácido láctico) que fue la matriz de los nanocompuestos.

A mi esposa Siney Alvarez por su apoyo e impulso para la terminación del proyecto.

RESUMEN

Se prepararon mezclas binarias y ternarias de poli(ácido láctico) (PLA), nanopartículas de cobre, y poli(éter-bloque-amida) (PEBAX) por Brabender. Se corroboró por UV-vis y dispersión de luz dinámica (DLS) que fueran utilizadas esferas de cobre tamaño nano, obteniendo el pico correspondiente a UV-vis a los 581 nm y 68 nm de diámetro respectivamente. Se utilizaron concentraciones nominales de cobre del 0.05 y 0.1 %peso y 5%peso de PEBAX. Se utilizaron dos diferentes órdenes de mezclado. El primero fue PLA-cobre-PEBAX y una muestra con orden PLA-PEBAX-cobre. El porcentaje de cobre se corroboró con la técnica de plasma-acoplado-inductivamente/espectrometría de masas (ICP-MS) resultando en pequeñas pérdidas de material (~12 al 26 % de pérdida) para el primer orden de mezclado y una cantidad ligeramente mayor que el porcentaje nominal en el segundo orden. Las nanopartículas en el polímero tuvieron tamaños de 81 ± 20 nm en los nanocompuestos por el primer orden de mezclado y 68 ± 14 nm en el segundo orden de mezclado. Por la microscopía electrónica de barrido se observaron ciertas estructuras cristalinas en el PLA y huecos generados por la remoción del PEBAX con ácido fórmico. Por análisis de infrarrojo se observó compatibilidad entre el PLA y las nanopartículas, el PLA y PEBAX y cierta compatibilidad entre el PEBAX y las nanopartículas. Esta compatibilidad se dio en los grupos C=O y N-H de las moléculas poliméricas. En el análisis termogravimétrico se observó una mejora en la estabilidad térmica de los nanocompuestos binarios PLA-Cu y PLA-PEBAX, y una reducción de estabilidad en los compuestos ternarios. La cristalinidad incremento de 1 a 2 % por la acción de las nanopartículas de cobre, y tuvo un incremento mayor por la acción combinada de las nanopartículas y el PEBAX. Además, los compuestos con PEBAX poseyeron una temperatura de transición vítrea menor que los nanocompuestos binarios. A pesar de que los compuestos binarios presentaron una mejora en la deformación a la ruptura y tenacidad, la acción combinada de las nanopartículas y el PEBAX provocó una disminución en esos dos parámetros, teniendo un máximo (40% y 12.5 J/m^3) a concentraciones de 0.043 %peso real de nanopartículas y 5 %peso de PEBAX.

ABSTRACT

Binary compounds and ternary compound of poly(lactic acid) (PLA), copper nanoparticles, and poly(ether-block-amide) (PEBAX) were prepared by Brabender. It was corroborated that copper particles were in sphere shape and nanosized by UV-vis and dynamic light scattering (DLS). We got the characteristic peak at 581 nm by UV-vis and 68 nm diameter by DLS respectively. We used nominal copper concentrations of 0.05 and 0.1 wt% and 5wt% of PEBAX. We used two different orders of mixing. The first order was PLA-copper-PEBAX, and just one sample with the order PLA-PEBAX-copper. Copper percentage was corroborated with the technique inductively-coupled-plasma/mass-spectroscopy (ICP-MS) resulting in small amount of loss material (~12 to 26 loss %) for the first order of preparation and a slightly higher amount than the nominal percentage for the second order. Nanoparticles in the polymer had size of 81 ± 20 nm in the first order of mixing and 68 ± 14 nm in the second order of mixing. By scanning electron microscopy we observed some crystalline structures in the PLA and holes generated by the etching with formic acid. We observed the compatibility of between PLA and nanoparticles, PLA and PEBAX, and between PEBAX and nanoparticles. Such compatibility was between C=O and N-H bonds of the polymeric molecules. Also, we observed an enhanced thermal stability of the binary compounds PLA-Cu and PLA-PEBAX and reduction on the stability of ternary compounds. Crystallinity increased from 1 to 2 % by copper nanoparticles effect, and a higher increase by the combined effect of nanoparticles and PEBAX. Furthermore, PEBAX compounds exhibit a higher glass transition temperature than binary compounds. Despite binary compounds exhibit enhanced strain at break and toughness, the combined effect of nanoparticles and PEBAX decreased these parameters. The maxim of strain at break and toughness (40 % and 12.5 J/m^3) of nanocomposites was at 0.043 wt% of copper nanoparticles (actual weight) and 5 wt% of PEBAX.

ÍNDICE GENERAL

	INTRODUCCIÓN	1
1	MARCO TEÓRICO	5
1.1	Polímeros	5
1.2	Clasificación de los polímeros	6
1.2.1	Bioplásticos	6
1.2.1.1	Poli(ácido láctico)	8
1.2.1.2	Ácido láctico	9
1.2.1.3	Lactido	10
1.3	Nanomateriales	10
1.3.1	Nanopartículas	11
1.3.2	Nanopartículas de cobre	11
1.4	Elastómeros	13
1.4.1	Elastómero de poli(éter-bloque-amida) (PEBA)	14
1.5	Materiales compuestos	15
1.5.1	Compuestos poliméricos	16
1.5.2	Materiales nanocompuestos poliméricos	17
1.5.3	Materiales nanocompuestos biopoliméricos	18
1.5.4	Nanocompuestos de cobre-polímero	18
1.5.5	Mezclas PLA-Elastómero	19
1.6	Procesamiento de polímeros	19
1.6.1	Extrusor doble husillo	19
1.6.2	Elementos de mezclado del extrusor doble husillo	21
1.6.2.1	Diseño de elementos de extrusión	21
1.6.3	Dispersión y mezclado	22
1.6.4	Mezclado distributivo	23
1.6.5	Mezclado dispersivo	23
1.6.6	Mezclador de polímeros	24
1.7	Condiciones de procesamiento del PLA	25
1.8	Técnicas de caracterización	26
1.8.1	Espectroscopía de Ultravioleta-visible (UV-vis)	26
1.8.2	Dispersión de luz dinámica (DLS)	28

1.8.3	Plasma-acoplado-inductivamente/espectrometría-de-masas (ICP-MS)	29
1.8.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	32
1.8.5	Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)	33
1.8.6	Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (MDSC)	36
1.8.7	Análisis Termogravimétrico (TGA)	38
1.8.8	Pruebas Tensiles	39
1.8.9	Análisis Dinámico-Mecánico (DMA)	41
2	SECCIÓN EXPERIMENTAL	44
2.1	Materiales	44
2.2	Síntesis de nanopartículas (NPCu)	44
2.3	Preparación de los nanocompuestos PLA/Cu	45
2.4	Métodos de caracterización	48
2.4.1	UV-vis	48
2.4.2	DLS	48
2.4.3	Plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masas (ICP-MS)	49
2.4.4	Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier con ATR (FTIR-ATR)	50
2.4.5	DSC Modulado	51
2.4.6	Análisis termogravimétrico (TGA)	52
2.4.7	Moldeo de muestras	53
2.4.7	Análisis dinámico-mecánico (DMA)	54
2.4.8	Pruebas tensiles	54
2.4.9	Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	55
3	Resultados	57
3.1	Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-vis) y Dispersión de luz dinámica (DLS)	57
3.2	Plasma acoplado inductivamente/espectrometría de masas (ICP-MS)	58
3.3	Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	60
3.4	Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)	69
3.5	Análisis termogravimétrico (TGA)	78
3.6	Calorimetría Diferencial de Barrido Modulado (MDSC)	83
3.7	Análisis dinámico mecánico (DMA)	87
3.8	Pruebas tensiles	89

ÍNDICE

4	CONCLUSIONES	93
5	APENDICE	96
6	BILIOGRAFIA	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Clasificación de los polímeros.	7
Figura 1.2	Estructura idealizada de un elastómero entrecruzado. Líneas ondeadas, cadenas poliméricas; círculos, entrecruzamientos.	13
Figura 1.3	Estructura de diferentes elastómeros.	14
Figura 1.4	Esquema del extrusor doble husillo.	20
Figura 1.5	Elementos del extrusor.	21
Figura 1.6	Mezclador Brabender.	25
Figura 1.7	Espectro de Ultravioleta (UV-visible).	27
Figura 1.8	Espectro de UV-visible de las nanopartículas.	28
Figura 1.9	Representación de la tabla de los elementos químicos y su relación con el análisis en ICP-MS.	30
Figura 1.10	Componentes básicos del espectrómetro de FTIR.	35
Figura 1.11	Esquema representado un DSC.	37
Figura 1.12	Flujos de calor total, reversible, y no reversible derivados de las señales moduladas de PET.	37
Figura 1.13	Esquema de un Equipo Termogravimétrico.	38
Figura 1.14	Tipos de Muestras en forma de “dog bone”.	40
Figura 1.15	Comportamiento del módulo de almacenamiento por efecto de la temperatura, peso molecular, cristalinidad, y entrecruzamiento en los materiales poliméricos.	41
Figura 1.16	Comportamiento de las transiciones de los polímeros y descripción de los respectivos movimientos en la estructura.	43
Figura 2.1	Nanopartículas de cobre sintetizadas por el método antes mencionado.	45
Figura 2.2	Nanopartículas de cobre incorporadas al PLA a través del diclorometano y el mezclado manual.	46
Figura 2.3	Espectrofotómetro UV-vis GBC modelo Cintra 303.	48
Figura 2.4	Equipo de DLS Malvern Zetasizer Nano	49
Figura 2.5	ICP-MS Agilent 7500ce.	50

Figura 2.6	Espectrofotometro Thermo Scientific Nicolet iS10 FTIR con ATR	50
Figura 2.7	Calorímetro diferencial de barrido DSC Q200 TA con modo modulado	52
Figura 2.8	Equipo TGA Q50.	52
Figura 2.9	Prensa de calentamiento Carver, en la que fueron moldeados los minidisks para SEM y rectángulos para DMA.	53
Figura 2.10	DMA Q800 TA.	54
Figura 2.11	Máquina de prueba Z5.	55
Figura 2.12	Microscopio de barrido electrónico Hitachi de presión variable S3400N.	56
Figura 3.1	Espectro de absorción UV-Vis de las NPCu dispersas en agua. La curva promedio es el resultado de 2 muestras diferentes.	57
Figura 3.2	Diagrama DLS de las nanopartículas de cobre en el cual se muestra el diámetro promedio. La curva promedio es el resultado de 2 muestras diferentes.	58
Figura 3.3	Proceso de cálculo del % de Cu real.	58
Figura 3.4	Morfología del nanocompuesto PLA-N0.043P5. En la imagen obtenida por SEM se observan nanopartículas distribuidas sobre la superficie.	61
Figura 3.5	Distribución de diámetro promedio de nanopartículas obtenido de las imágenes SEM de PLA-N0.043P5.	61
Figura 3.6	Morfología del nanocompuesto PLA-P5N0.054. En la imagen obtenida por SEM se observan nanopartículas distribuidas sobre la superficie.	62
Figura 3.7	Distribución de diámetro promedio de nanopartículas obtenido de las imágenes SEM de PLA-P5N0.054.	62
Figura 3.8	Imágenes SEM de PLA-Pr a 40 μm después del grabado con ácido fórmico.	63
Figura 3.9	Imágenes SEM de PLA-Pr a 10 μm de diferentes materiales después del grabado con el ácido fórmico.	64

Figura 3.10	Imágenes SEM del PLA-P5a 40 μm después del grabado con ácido fórmico.	64
Figura 3.11	Imágenes SEM del PLA-P5a 10 μm de diferentes materiales después del grabado con el ácido fórmico.	65
Figura 3.12	Imágenes SEM del PLA-N0.043P5 a 40 μm después del grabado con ácido fórmico.	66
Figura 3.13	Imágenes SEM del PLA-N0.043P5a 10 μm después del grabado con el ácido fórmico.	66
Figura 3.14	Imágenes SEM del PLA-P50.054 a 40 μm después del grabado con ácido fórmico.	67
Figura 3.15	Imágenes SEM del PLA-P50.054 a 10 μm después del grabado con ácido fórmico.	67
Figura 3.16	Distribución de diámetro de huecos del PLA-N0.043P5.	68
Figura 3.17	Distribución de diámetro de huecos del PLA-P5N0.054.	68
Figura 3.18	Espectro Infrarrojo del PLA-Pr.	69
Figura 3.19	Espectro Infrarrojo del PEBAX.	70
Figura 3.20	Comparación del PLA-Pr y los compuestos con nanopartículas de Cu. Las curvas fueron desplazadas verticalmente para mayor claridad.	71
Figura 3.21	Desplazamiento de las vibraciones del PLA-N0.044.	72
Figura 3.22	Desplazamiento de las vibraciones del PLA-N0.082.	72
Figura 3.23	Comparación de las resinas puras con los compuestos que contienen nanopartículas de Cu y PEBAX.	74
Figura 3.24	Desplazamiento de las vibraciones de los grupos del PLA-P5.	74
Figura 3.25	Desplazamiento de las vibraciones de los grupos del PLA-N0.043P5.	76
Figura 3.26	Desplazamiento de las vibraciones de los grupos del PLA-N0.074P5.	77
Figura 3.27	Desplazamiento de las vibraciones de los grupos del PLA-P5N0.054.	77

Figura 3.28	Análisis termogravimétrico de pérdida de peso del PLA puro y los nanocompuestos de PLA-cobre.	79
Figura 3.29	Análisis termogravimétrico de la relación de pérdida de peso o derivada del PLA puro y los nanocompuestos de PLA-cobre.	79
Figura 3.30	Análisis termogravimétrico de pérdida de peso y efecto de la interacción entre el PLA y el PEBAX.	81
Figura 3.31	Análisis termogravimétrico de relación de pérdida de peso y efecto de la interacción entre el PLA y el PEBAX.	81
Figura 3.32	Análisis termogravimétrico de pérdida de peso de las resinas puras y los nanocompuestos ternarios.	82
Figura 3.33	Análisis termogravimétrico de relación de pérdida de peso de las resinas puras y los nanocompuestos ternarios.	83
Figura 3.34	Cristalización durante el enfriamiento de las muestras. La cristalinidad fue calculada con la Ecuación 2.1.	84
Figura 3.35	Resultados MDSC. Capacidad calorífica total de los nanocompuestos. La cristalinidad fue calculada con la Ecuación 2.1.	85
Figura 3.36	Resultados MDSC. Capacidad calorífica reversible de los nanocompuestos.	86
Figura 3.37	Resultados MDSC. Capacidad calorífica no-reversible de los nanocompuestos.	86
Figura 3.38	Curvas obtenidas por el DMA. Módulo de almacenamiento.	87
Figura 3.39	Curvas obtenidas por el DMA. Módulo de pérdida.	88
Figura 3.40	Curvas obtenidas por el DMA. Tan δ .	88
Figura 3.41	Comparación de la temperatura de transición vítrea entre las técnicas MDSC y DMA.	89
Figura 3.42	Datos obtenidos de las pruebas tensiles. Curva de esfuerzo-deformación.	90
Figura 3.43	Datos obtenidos de deformación a la ruptura de las pruebas tensiles.	90
Figura 3.44	Datos obtenidos de tenacidad de las pruebas tensiles.	92

Figura 3.45 Datos obtenidos de módulo de Young de las pruebas tensiles. 92

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Clasificación de los plásticos	8
Tabla 1.2	Compañías más importantes a nivel Mundial.	9
Tabla 1.3	Definición de nanopartícula y nanomaterial	12
Tabla 1.4	Respectivos porcentajes de POTM y PA-12 en los diferentes grados de PEBAX.	15
Tabla 1.5	Tiempo medio de secado para los pellets bajo los -40 °C de punto de rocío y flujo de aire de 0.016 m ³ /(min Kg)	26
Tabla 2.1	Nomenclatura nominal de los compuestos.	47
Tabla 2.2	La notación de muestra de acuerdo contenido real de cobre.	47
Tabla 3.1	Datos relacionados al % de Cu real.	59
Tabla 3.2	Análisis del desplazamiento de los picos en los compuestos en relación con el PLA.	72
Tabla 3.3	Análisis del desplazamiento de los picos en compuestos y mezclas relacionado con las resinas puras.	74
Tabla A1	Numero de onda y la asignación de los compuestos.	98
Tabla A2	Capacidades caloríficas de cristalización, fusión, recristalización total, reversible y no reversible de las muestras y su porcentaje de cristalinidad.	
Tabla A3	Temperaturas de cristalización, fusión, transición vítrea y recristalización de las muestras en sus componentes total, reversible y no reversible.	99
Tabla A4	Módulo de almacenamiento de las muestras a diferentes temperaturas.	100
Tabla A5	Porcentaje de diferencia del módulo de almacenamiento entre las muestras y el PLA-Pr.	100
Tabla A6	Principales datos obtenidos de las pruebas de tensión.	101

ÍNDICE DE ECUACIONES

1.1	Distribución de energía de una molécula.	33
1.2	Energía en forma de radiación visible y ultravioleta.	34
1.3	Frecuencia de vibración fundamental.	34
1.4	Numero de modos normales (no linear).	35
1.5	Numero de modos normales (linear).	35
1.6	Ecuación de temperatura en MDSC.	36
1.7	Entalpía de flujo de calor total.	37
1.8	Esfuerzo ingenieril.	40
1.9	Deformación ingenieril.	40
1.10	Deformación senoidal en DMA.	42
1.11	Valor absoluto del módulo dinámico.	42
1.12	Factor de pérdida mecánico.	42
2.1	Porcentaje de cristalinidad.	51
3.1	Masa de cobre.	59
3.2	Cobre calculado.	59
3.3	Relación de cobre calculado sobre cobre del análisis.	59
3.4	Porciento de cobre real.	59
3.5	Pérdida de peso de la mezcla.	80

INTRODUCCIÓN

La producción de plástico global crece año con año, en el 2015, la producción sobrepasó los 300 millones de toneladas [1]. El uso extensivo de polímeros base petróleo y su impacto ambiental llevan a buscar posibles rutas para reducir la contaminación y eliminación de desechos [2, 3]. Los bioplásticos han sido considerados como un sustituto potencial de los que son sintetizados del petróleo debido a su biodegradación, lo cual resuelve una parte del problema [1-3].

Entre los biopolímeros, el poli(ácido láctico) (PLA), un bioplástico basado en recursos renovables [1] o polímeros biodegradables sintéticos [3], es uno de los más atractivos por su disponibilidad y buena biodegradabilidad [2]. Los campos más atractivos para el PLA son la agricultura y empaçado. El PLA posee propiedades comparables al poliestireno en términos de rigidez y fuerza a temperatura ambiente. Propiedades como la permeabilidad, cristalinidad, estabilidad térmica y resistencia mecánica pueden ser mejoradas por la modificación de PLA con monómeros o por procesado con partículas a fin de ganar acceso al sector industrial [1, 2, 4].

Se han identificado cuatro estructuras polimórficas, α' , α , β y γ , con diferentes parámetros estructurales dependiendo de las condiciones de cristalización [5-8]. Las estructuras α y α' se forman cuando en PLA es cristalizado desde la fusión o recocido desde la forma vítrea [5, 6, 8]. Cuando es isotérmicamente cristalizado a temperaturas $\leq 105^\circ\text{C}$, solo se encuentran cristales α' ; a temperaturas de cristalización isotérmicas (T_{IC}) entre $105-125^\circ\text{C}$, coexisten cristales α' y α , y también los cristales α' son transformados en una transición solido-solido; y solo se encuentran estructuras α a $T_{IC} \geq 125$ [9-12]. Finalmente, la forma de cristales β son producidos por la deformación de los cristales α' a temperaturas elevadas [5-9]

Las propiedades físicas y mecánicas, degradación hidrolítica y permeabilidad dependen de la morfología del estado sólido y la cristalinidad es altamente influenciada por la composición del PLA [13, 14]. Por consiguiente, los compuestos de polilactido han llamado mucho la

atención debido a la sinergia del PLA con micro y nanorellenos [14, 15]. Los nanocompuestos base polilactido con arcillas, nanoestructuras de celulosa, y nanopartículas carbonáceas y metálicas han sido ampliamente examinadas [15].

La velocidad de cristalización es relativamente baja, por eso, ha sido mejorada a través de nucleantes. Los nucleantes físicos y químicos pueden reducir el tiempo de inducción de nucleación y multiplicar el número de núcleos primarios [16, 17]. El mejoramiento de la cristalización del PLA es dependiente del tipo de relleno, y su tamaño y forma [14]. El carbonato de calcio (CaCO_3), sulfato de bario (BaSO_4), dióxido de titanio (TiO_2) [13, 18], óxido de grafeno (GO) [14] y plata (Ag) [19] son algunos ejemplos de nanopartículas que han tenido efectos de nucleación significativos en el PLA a baja concentración. En algunos campos como la aplicación en alimentos, el contenido de metales es limitado debido a los efectos toxicológicos.

El PLA es afectado por la degradación hidrolítica, enzimática, térmica, fotodegradación y biodegradación. La degradación térmica del PLA ocurre principalmente por ruptura de cadena principalmente aleatoria y reacciones de depolimeración de apertura. Los metales compuestos han encontrado acelerar la descomposición térmica del PLA [20]. Cam y Marucci [21] evaluaron la estabilidad térmica del PLA con diferentes sales metálicas inorgánicas y encontraron que el catalizador más selectivo para la polimerización del PLA resultó en depolimerización más lenta a altas temperaturas.

Las nanoestructuras metálicas comúnmente empleadas en nanocompuestos base polímero son, plata, cobre, óxido de cobre, dióxido de titanio, óxido de zinc, paladio. Solamente la plata, cobre, óxido de cobre, dióxido de titanio y óxido de zinc son frecuentemente incorporados a los polímeros para aplicaciones de empaque activo de comida [22]. Las nanopartículas de cobre (NPCu) han sido estudiadas como agentes antimicrobiales [23-25], acarreadores de dióxido de carbono (CO_2) [26], tintas conductivas [27] y para la decoloración de tintes en agua [28]. Ellas son posiblemente un sustituto de las nanopartículas de plata en microelectrónicos y en productos de agentes antimicrobiales debido a su costo de producción

más bajo [23]. Las NPCu han sido sintetizadas por métodos como la reducción química, reducción térmica, técnicas de microemulsión, etc. [29].

Los nanocompuestos de cobre han sido preparados con poliestireno [30], poli (vinil metil cetona) (PVMC) [31, 32], poli (vinil cloruro) (PVC) [31, 32], poli (vinilidén fluoruro) (PVDF) [31, 32], celulosa [33], quitosano [34], polietileno (PE) [35] y polietileno de baja densidad (PEBD) [36, 37]. Los estudios mencionados de nanocompuestos polímero-Cu se hicieron con los siguientes propósitos: aislamiento de aparatos eléctricos con superior interferencia electromagnética [30], actividad antimicrobial reduciendo la concentración de *S. aureus* [34], y como recubrimiento bioestático y antifúngico disminuyendo el número de colonias [31, 32]. La cristalización no isotérmica de los nanocompuestos PEBD/Cu ha sido evaluada donde las NPCu actuaron como agente nucleante heterogéneo acelerando el proceso de nucleación, pero deteniendo el transporte de cadena. Cuando un alto contenido de cobre fue añadido al PEBD, la cristalinidad disminuyó [36, 37].

Además, estudios recientes se han enfocado en la compatibilidad de elastómeros termoplásticos (ETP) con PLA. Entre los ETP empleados para mejorar las propiedades mecánicas del PLA están copolímeros como poli (butilén succinato-co-L-lactato) (PBSL), poli (butilén succinato) (PBS) [38], copolímero de etilén-acrilato (CEA) [39] y poli (éter-bloque-amida) (PEBAX) [40-42]. El PBSL y PBS son parcialmente miscibles con el PLA, mientras un CEA puede tener buena miscibilidad. Han y col. [40] descubrieron que el PLA/PEBAX forma un sistema inmisible con dominios PEBAX dispersos en la matriz del PLA. La miscibilidad del PEBAX en PLA fue mejorada por un copolímero aleatorio de etileno, metil-acrilato y glicidil-metaacrilato donde se evidenció la mejora por el decremento del diámetro de las gotas [41]. Típicamente, una cantidad tan baja del 5% peso de PEBAX es necesario para incrementar significativamente la elongación a la ruptura de mezclas de PLA [42], pero un 10% peso de PEBAX es el óptimo para la tenacidad [41, 42].

Las mezclas de PLA con PEBD mostraron un comportamiento separado, es decir, no ocurrió interacción entre los polímeros [43]. Las mezclas de PLA, poli (3-hidroxi-butirato) (PHB) y el plastificante llamado Lapol indicaron un efecto sinérgico acelerando la descomposición

térmica [44]. Vachon y col. [45] encontraron que la compatibilización por mezclado del PEBAX [78%peso de poli (tetra oxido de metileno) y 22%peso de poliamida] con PLA no afecta su estabilidad térmica.

El proyecto describe la preparación de un nanocompuesto de PLA con nanopartículas de cobre y PEBAX. El PLA tiene la función de matriz, las nanopartículas como agente nucleante y el PEBAX actúa como agente que incrementa la tenacidad. Los nanocompuestos fueron preparados debido a la necesidad de incrementar la tenacidad del PLA y observar los fenómenos involucrados en este proceso. Se utilizaron concentraciones muy bajas de nanopartículas de cobre, 0.05 y 0.1 %peso nominal y una concentración de PEBAX del 5 %peso. Debido a las concentraciones bajas, se utilizó el mezclador Brabender para la preparación de las mezclas.

En el capítulo 1 se describen los principales conceptos como polímeros, biopolímeros, el PLA, materiales compuestos, nanopartículas, elastómeros, el PEBAX, los métodos de mezclado y la descripción de las técnicas de caracterización.

En el capítulo 2 se detalla la metodología empleada para la síntesis de las nanopartículas de cobre, la preparación previa al mezclador Brabender, las condiciones de operación durante el mezclado, así como la descripción de las condiciones utilizadas en las técnicas de caracterización.

Durante el capítulo 3 se discuten los resultados obtenidos de los análisis por las técnicas de caracterización utilizadas. Las técnicas de caracterización utilizadas para caracterizar las nanopartículas de cobre son: espectroscopía UV-vis y dispersión de luz dinámica. Las técnicas de caracterización de los compuestos son: el plasma-acoplado-inductivamente/espectrometría-de-masas, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido modulado, análisis dinámico mecánico y pruebas tensiles.

Para finalizar se escribieron las conclusiones del proyecto, la bibliografía y el apéndice.

1. MARCO TEORICO

1.1. POLÍMEROS

La palabra polímero es derivada del griego “poli” lo cual significa muchas y meros cuyo significado es partes. Los polímeros son moléculas de gran extensión, algunas veces cuentan con cientos de miles de unidades y en consecuencia los lleva a tener un elevado peso molecular, por esta razón son llamados también “macromoléculas”. Algunos científicos prefieren usar el término macromolécula, o gran molécula en lugar de polímero [46].

Los primeros humanos utilizaron fibras proteínicas provenientes de plantas y animales tales como lana, seda, lino y algodón, entre otras, y resinas como el caucho natural.

El área de polímeros comenzó primeramente como una ciencia experimental, empírica, instintiva e intuitiva. El tiempo en que funciono de esta manera fue principalmente desde 1836 hasta 1890. Sus principales exponentes fueron Charles Goodyear, Alexander Parks, John Wesley Hyatt, John Dunlop, y Leo Baekeland, por mencionar algunos. Todos ellos trabajaron en sus proyectos de manera individual con objetivo de tener un sustituto con mejores propiedades de materiales existentes en aquel momento solo que sus proyectos fueron hechos sin conocimientos teóricos en polímeros.

El área académica en los polímeros estuvo abandonada hasta 1910 cuando Herman Staudinger estudió la polimerización del isopreno y las diferencias entre el caucho sintético y natural. Los científicos de esa época no creían en la existencia de moléculas largas (macromoléculas) y por lo tanto estas moléculas eran consideradas como parte de los coloides. En 1920, Staudinger publicó un artículo llamado “Uber Polymerization” (Polimerización excepcional) donde propuso estructuras lineares para varios polímeros, y los análisis de difracción de rayos X a varios materiales sintéticos y naturales comprobaron la existencia de los polímeros. Esto es lo que se conoce como Hipótesis macromolecular y fue lo que originó la ciencia de los polímeros.

Wallace Hume Carothers fue contratado por DuPont cerca del año de 1927 para estar en el grupo de investigación liderado principalmente por el director del departamento de Química Charles Stine. Carothers fue un profesor de Química reconocido por el director de la

Universidad de Harvard en aquellos años, J.B. Conant, quien lo recomendó para el trabajo en DuPont.

Carothers y su grupo hicieron trabajo relacionado a la polimerización de ésteres de bajo peso molecular, producción de policloropreno, diseño de remoción de agua producida en reacción de esterificación, extracción en frío de fibras, relaciones matemáticas de estructura-propiedades, y la producción del nylon-6,6.

Después de estos estudios Carother estableció varios conceptos, se determinó el tipo de compuestos que pueden formar polímeros, el tipo de fuerzas moleculares actúan y se estandarizó la nomenclatura de los polímeros, por lo cual el mismo Carothers es considerado como el padre de la química de polímeros sintéticos. [46, 47]

1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Los polímeros se clasifican de diversas formas, a continuación, se presentan las principales clasificaciones de ellos en el cuadro sinóptico de la Figura 1.1.

1.2.1. Bioplásticos

La producción de bioplásticos ha ido incrementando debido al esfuerzo de investigadores que buscan una solución a la contaminación con desechos plásticos derivados del petróleo. Sus trabajos se centran en la producción por biotecnología industrial o por métodos químicos. El mercado de bioplásticos a nivel global ha ido incrementando a una velocidad de un 30% anual, lo cual implica un considerable impacto.

Un bioplástico puede ser de biobase y/o biodegradable, o sea, puede ser un biopolímero derivado de la naturaleza y/o un polímero que puede regresar a la naturaleza [1].

La biodegradabilidad se refiere al tiempo en el que un polímero degradable satisface la conversión al 60% de dióxido de carbono. Un biopolímero ideal debería ser hecho de materiales de biomasa (origen no fósil). Al final del ciclo de vida, el biopolímero debe ser desintegrable y biodegradable, o sea, capaz de ser consumido por microorganismos, regresar a sus componentes originales y comenzar el proceso otra vez.

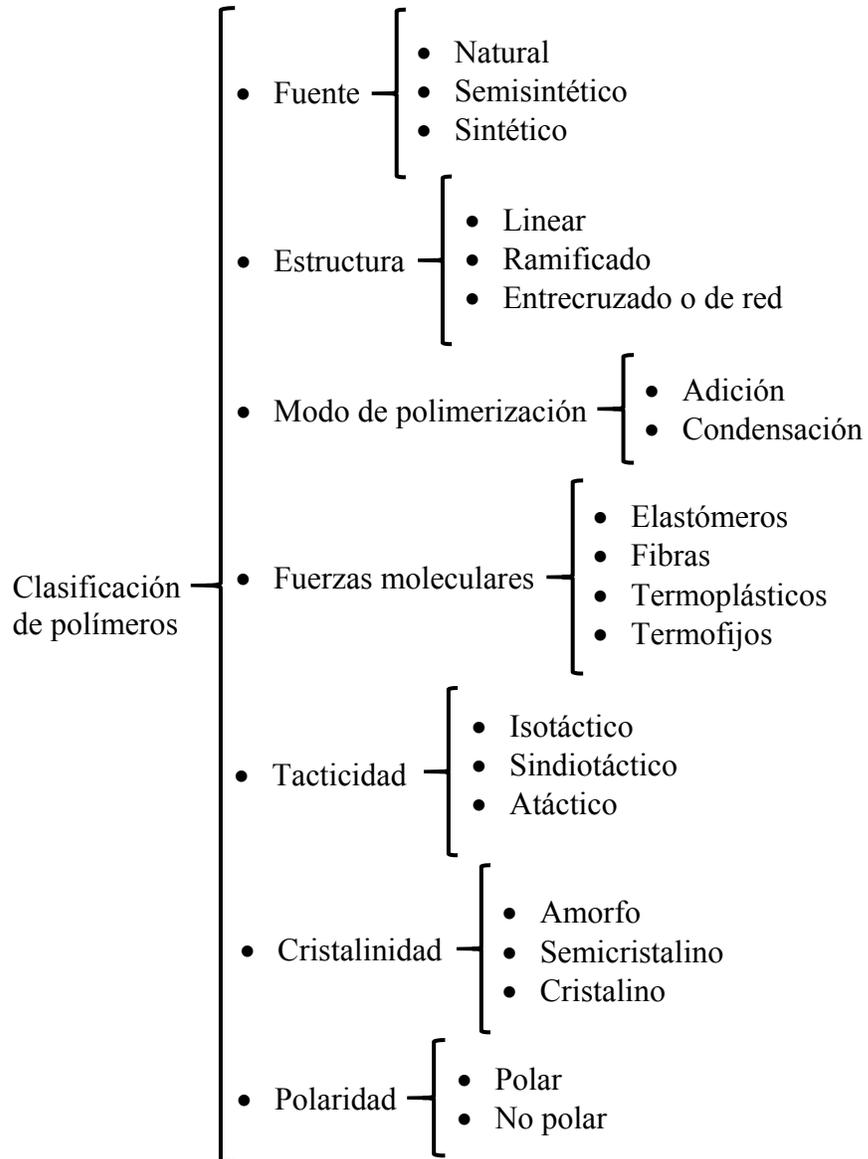


Figura 1.1 Clasificación de los polímeros [48, 49].

Los principales factores de degradación son el tipo de enlace entre la cadena del polímero, hidrofiliidad, peso molecular, cristalinidad, composición copolimérica, y la presencia de componentes de bajo peso molecular.

Los polímeros con un enlace anhídrido u orto-éster son los más reactivos y poseen altas velocidades de degradación.

La degradación biológica está relacionada con catalizadores enzimáticos, estos requieren una menor energía de activación lo cual induce a un realce en las velocidades de reacción estando en ambientes no favorables para reacciones químicas [50].

A continuación, en la Tabla 1.1, se presenta una clasificación de los bioplásticos:

Tabla 1.1. Clasificación de los plásticos [1].

Bioplásticos basados en recursos renovables:	<ul style="list-style-type: none"> • Sintetizados naturalmente de plantas y animales. • Completamente sintetizados de recursos renovables. • Ejemplos: almidón, celulosa, proteínas, lignina, quitosano, poli(ácido láctico), poli(hidroxi alcanosatos)/poli(hidroxi butiratos).
Plásticos base petróleo	<ul style="list-style-type: none"> • Polímeros biodegradables sintetizados a partir del petróleo. • Ejemplos: Poli (caprolactona), poli (butilen adipato-<i>co</i>- tereftalato)
Bioplásticos de recursos mezclados	<ul style="list-style-type: none"> • Combinación de monómeros del petróleo y de biobases. • Ejemplos: poli (trimetilen tereftalato), bio termofijos, mezclas de biobases.

1.2.1.1. Poli(ácido láctico)

El poli(ácido láctico) (PLA) es un polímero que se sintetizó primeramente en 1845, en tiempo donde la química era no metódica y no se habían establecido siquiera la definición de polímeros o de macromoléculas. Durante el tiempo del desarrollo de la química de macromoléculas y sus reglas, Wallace Hume Carothers pudo sintetizarlo a través de la polimerización del láctido y así obtener PLA que posteriormente fue patentado por Dupont. Desde la década de los 60 hasta los 90s el PLA solo se utilizaba en aplicaciones biomédicas debido a su alto costo. No fue hasta sino el año de 1997 que la empresa Cargill Dow LLC (asociación entre Cargill Inc. y la Compañía Dow Chemical) sintetizó PLA de alto peso molecular por medio de la ruptura de anillo del láctido lo que lo convirtió en un material termoplástico de productos básicos.

Las compañías más importantes en su producción de PLA se muestran a continuación, así como el lugar donde se encuentran y el nombre del producto, Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Compañías más importantes a nivel Mundial.

Compañía	Lugar	Producto
Cargil (Natureworks)	Estados Unidos	Ingeo
Mitsui Chemicals Inc.	Japón	Lacea
Purac	Holanda	“Nombre no definido”
Teijin Limited	Japón	Biofront

El PLA es un termoplástico con propiedades de rigidez y claridad similar al poliestireno (PS) y el poli(etilén tereftalato) (PET). El PLA es usado en productos como empaques rígidos, películas de empaado flexible, tazas para bebidas frías, cuchillería, prendas de vestir y fibra cortada, botes, productos de moldeo por inyección, revestimientos de extrusión, entre otros. Además, el PLA es biodegradable bajo condiciones de composteo industrial.

El PLA se produce a partir de su bloque primario, el ácido láctico, por condensación directa o a través del dímero lactido por polimerización de apertura de anillo. La síntesis comercial se basa en principalmente en la conversión del lactido ya que es la más eficiente de entre las mencionadas. Ambos métodos de síntesis deben tener ácido láctico o lactido de alta calidad y pureza.

En el año de 1780 Carl Wilhelm Scheele descubrió el ácido láctico al aislar el ácido de la leche del suero agrio. En Japón se comenzó la comercialización de ácido láctico sintético producido a partir del lacto nitrilo. En la actualidad la mayor producción de ácido láctico es por fermentación.

El PLA es un material proveniente de recursos renovables, además de ser procesable con el equipo de procesamiento estándar. Las propiedades varían dependiendo del radio y la distribución de los estereoisómeros y otros comonomeros. Entre los métodos de síntesis más comunes de PLA, son por condensación directa, por extensión de cadena, y por polimerización de apertura de anillo, que es la forma más común.

1.2.1.2. Ácido láctico.

El ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanoico) es el más simple ácido 2-hidroxicarboxílico con un átomo de carbón quiral con dos formas enantioméricas denominadas D y L.

Su molécula tiene grupos funcionales hidroxilo y ácido los cuales reaccionan por esterificación inter e intramolecular.

1.2.1.3. Lactido

El dímero cíclico del ácido láctico se llama lactido 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona, este dímero existe en tres diferentes formas: D-lactido, L-lactido y meso lactido.

La síntesis del lactido fue llevada a cabo por primera vez en 1845 por Pelouze a través de la auto esterificación. En el año de 1914 Gruter y Pohl describieron el método que habían patentado. A través de su método el ácido láctico se auto esterifica a temperaturas entre 120-135 °C, posteriormente se remueve el agua generada, se adiciona oxido de zinc y finalmente se destila el lactido.

1.3. NANOMATERIALES

Los nanomateriales son materiales con dimensiones externas en el orden de la nanoescala o con estructura interna o superficial dentro de estas dimensiones. Además, su procedencia puede ser natural, incidental o manufacturada, sin enlaces, como agregado o aglomerado. Las dimensiones de estos materiales pueden ser hasta los 1000 nm dado que este es el valor máximo en este rango, pero la mayoría de los autores considera un valor máximo de los 100 nm.

Los nanomateriales se pueden clasificar de acuerdo a la dimensionalidad, la morfología, la composición y la uniformidad y el estado de aglomeración.

Comenzando por la dimensionalidad de los nanomateriales, estos pueden tener una, dos o las tres dimensiones dentro de la nanoescala. Las nanopelículas son considerados materiales que cuentan con una dimensión dentro de la nanoescala, el espesor de estas películas es de tamaño nanométrico y por lo general están soportadas sobre un sustrato. Dentro de los nanomateriales con dos dimensiones se encuentran las nanopartículas ancladas sobre la superficie de un sustrato, películas delgadas porosas con poros en la nanoescala, nanocables y nanotubos. Los de tres dimensiones dentro de la nanoescala se encuentran pequeñas nanoestructuras sobre sustratos, membranas con nanoporos depositadas sobre sustratos y las nanopartículas.

La clasificación de acuerdo a la morfología es básicamente dividida en baja y alta relación de aspecto. Las nanoestructuras esféricas, helicoidales, con forma de pilar o columna, piramidal y cúbica forman parte de la baja relación de aspecto, mientras que los nanocables, nanohélices, nanotubos, y nanocinturones están dentro de los de alta relación de aspecto.

La composición de estos materiales puede ser de un solo componente compacto o hueco, y por dos o más componentes, sirviendo como recubrimiento, encapsulado código de barras o mezclado.

La uniformidad de estos puede ser isométrica o no homogénea y finalmente el estado de aglomeración de los materiales puede suceder o estar dispersado [51].

1.3.1. Nanopartículas

Las nanopartículas son el componente principal de las nanoestructuras, su comportamiento es completamente distinto de los objetos que siguen la ley del movimiento elaborada por Newton y de los átomos que siguen un comportamiento cuántico.

Las nanopartículas, como ya se ha mencionado anteriormente, se encuentran dentro del rango de 1-100 nm. El comportamiento físico y mecánico entre las nanopartículas metálicas y los metales en masa es completamente distinto.

La definición de nanopartículas y nanomateriales varía entre los diversos organismos, en la tabla 1.3 se muestran ellas.

1.3.2. Nanopartículas de cobre

Las NPCu pueden ser sintetizadas por métodos como la reducción química, reducción térmica, técnicas de microemulsión, ablación laser, síntesis de vapor metálico, etc. A través de los métodos de reducción de sales es fácil controlar la forma de las nanopartículas [24], el principal problema de las síntesis en solución acuosa es la oxidación [27].

Las nanopartículas de cobre (NPCu) han sido estudiadas como agentes antimicrobiales [23], acarreadoras de dióxido de carbono (CO₂), tintas conductivas y en la decoloración de tintes en agua.

Las tintas conductivas de NPCu pueden sustituir a las de nanopartículas de plata [27]. Otros compuestos como los polvos de oro o plata pueden ser sustituidos con polvos de cobre para la metalización de capacitores cerámicos multicapa [52]. La principal razón de buscar sustitutos de los metales nobles es el precio, en lo cual el cobre es 100 veces más barato que la plata.

Tabla 1.3. Definición de nanopartícula y nanomaterial [51].

	Nanopartícula	Nanomaterial
ISO (International Organization for Standardization)	Una partícula que abarca desde 1-100 nm de diámetro.	-
ASTM (American Society for Testing Materials)	Una partícula ultrafina cuya longitud en 2 o 3 dimensiones es de 1-100 nm.	-
NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health)	Una partícula con diámetro entre 1 y 100 nm, o una fibra que abarca el rango de 1-100 nm.	-
SCCP (Signaling Connection Control Part)	Al menos un lado está en el rango de la nanoescala.	Material para el cual al menos un lado o estructura interna está en la nanoescala.
BSI (British Standards Institutions)	Todos los campos o diámetros están en el rango de la nanoescala.	Material para el cual al menos un lado o estructura interna está en la nanoescala.
BAuA (Aleman: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin; Inglés: Federal Institute for Occupational Safety and Health)	Todos los campos o diámetros están en el rango de la nanoescala.	Material consistente de una nanoestructura o nanosustancia.

Las concentraciones de metales en el medio ambiente o el cuerpo humano son importantes, mucho más tratándose de nanopartículas de ellas de las cuales no han mucha información, por lo cual se han hecho estudios viendo el efecto de las nanopartículas de óxido de cobre en algas acuáticas como la *Chlamydomonas reinhardtii*. Dichos estudios revelaron la inhibición en el crecimiento y un decremento significativo en los niveles de carotenoides de dicha alga, por lo cual se debe considerar la contribución de las NPCu en el ambiente a altas concentraciones [53].

1.4. ELASTÓMEROS

Un elastómero está definido químicamente como un polímero amorfo entrecruzado sobre su temperatura de transición vítrea, de acuerdo con su respuesta mecánica está definido por sus propiedades elásticas. Las estructuras químicas de ellos son diversas con fuerzas intermoleculares débiles. En la figura 1.2 se observa la estructura idealizada de los elastómeros, esta idealidad se basa en el ordenamiento del elastómero. Los elastómeros pueden ser estirados de manera reversible a varios cientos por ciento y permanecer con un comportamiento elástico. Un elastómero ideal solo exhibe una respuesta elástica, sin embargo, los elastómeros reales exhiben una respuesta predominantemente elástica junto con el comportamiento viscoso, especialmente a alta deformación [47, 54].

Existen elastómeros termoplásticos, los cuales tienen las mismas características que los elastómeros, excepto que los entrecruzamientos químicos son remplazados por entrecruzamientos físicos. Estos elastómeros deben ser materiales de dos fases, cada molécula debe consistir en dos tipos de estructura opuestas, uno forma la parte elastomérica (fase continua) y la otra es la parte restrictiva (fase dispersa, entrecruzada), por lo que generalmente son bloques de copolímeros [42].

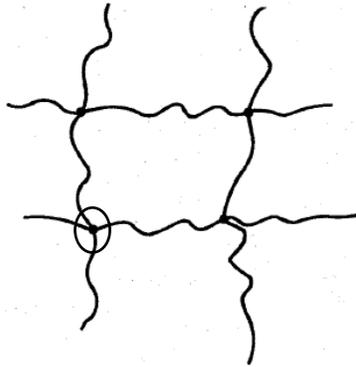


Figura 1.2. Estructura idealizada de un elastómero entrecruzado. Líneas ondeadas, cadenas poliméricas; círculos, entrecruzamientos [47].

Los elastómeros termoplásticos son categorizados en dos grupos: copolímeros multibloque y mezclas. El primer grupo consiste de elastómeros suaves y bloques termoplásticos duros. Las mezclas de elastómeros termoplásticos son divididas en mezclas de poliolefinas y mezclas dinámicamente vulcanizadas [42].

Los elastómeros son modificadores de impacto que proveen una alternativa a los plastificantes para reducir la fragilidad de polímeros rígidos como es el PLA e incrementar su deformación o tenacidad [42, 55].

1.4.1. Elastómero de poli(éter-bloque-amida) (PEBA)

Los elastómeros PEBA están formados principalmente por bloques de éter y amida covalentemente ligados, donde el poliéter (PE) es el segmento suave, mientras que la poliamida (PA) es el segmento rígido cristalino [56]. Esta es una familia donde sus grupos principales son el poliéter y la poliamida con diferentes longitudes de cadena. El peso molecular de los bloques de PE varían entre los 400 a 3,000 g/mol mientras que los de PA están entre los 500 a 5,000 g/mol [56, 57].

Poliamidas como el nilón 6, nilón 11 y nilón 12 han sido utilizados como bloque de poliamida en el PEBA, mientras que el poli(óxido de tetrametileno), polióxido de propileno y polióxido de etileno como bloque de poliéter. La empresa Atochem introdujo los PEBA con la marca PEBAX[®]. La estructura general del PEBAX es como se observa en la Figura 1.3 [58].

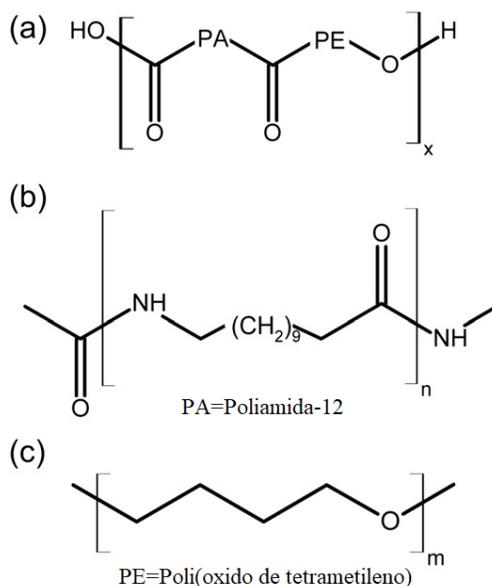


Figura 1.3. Estructura de diferentes elastómeros [58].

El poliéter utilizado en la preparación de la serie YY33 del PEBAX es el poli(óxido de tetrametileno) (POTM), y la amida incorporada en esta mezcla es la poliamida-12, los porcentajes de estos componentes varían dentro de la familia de PEBAX, a continuación se muestra en la Tabla 1.4 el porcentaje molar de POTM. Las dos primeras cifras indicadas en los grados de PEBAX indican la dureza Shore D [59].

Tabla 1.4. Respectivos porcentajes de POTM y PA-12 en los diferentes grados de PEBAX.

Grado de PEBAX	Mol % de POTM	Mol % de PA-12
2533	86	14
3533	75	25
4033	71	29
5533	47	53
6333	37	63
7033	25	75
7233	20	80
PA-12	0	100

El PEBAX es un material que tiene buenas propiedades mecánicas y resistencia al impacto a temperatura ambiente, excelente resistencia química y gran flexibilidad. Estas características le han permitido a este elastómero de ser usado en aplicaciones donde la tenacidad es importante. Las aplicaciones van desde botas de ski, el centro de las bolas de golf, además que las espumas se han empleado en calzado, deportes y entretenimiento, vestimenta y aplicaciones médicas [56].

1.5. MATERIALES COMPUESTOS

Un material compuesto es definido como una combinación de dos o más materiales que dan como resultado uno con mejores propiedades en comparación a los componentes individuales usados por si solos. Los componentes (o fases) son llamados refuerzo y matriz. Las principales ventajas de los materiales compuestos son su gran fuerza, rigidez, disminución de la densidad lo cual permite una reducción de peso en el producto final.

La fase de refuerzo provee la fuerza y la rigidez. En la mayoría de los casos el refuerzo es más duro, más fuerte y rígido que la matriz. El refuerzo es usualmente en fibras o partículas.

Los compuestos particulados tienden a ser mucho más débiles y menos rígidos que los compuestos con fibra continua. Los compuestos particulados reforzados contienen cantidades de refuerzo menor al 40 o 50% volumen debido a las dificultades de procesamiento y fragilidad.

Los compuestos de fibra continua (gran relación longitud a diámetro) regularmente tienen una orientación principal, mientras que la fibra discontinua (pequeña relación longitud a diámetro) una orientación aleatoria. Los compuestos con fibra continua están frecuentemente formados en láminas al apilar hojas individuales con diferentes orientaciones para así obtener las propiedades deseadas de fuerza y rigidez utilizando un volumen de fibra de hasta un 60 o 70%.

La fase continua es la matriz, esta puede ser un polímero, metal o cerámico. Los polímeros tienen baja fuerza y rigidez, los metales poseen fuerza y rigidez intermedia y alta ductilidad, y los cerámicos tienen alta fuerza y rigidez, pero son frágiles. La matriz desempeña varias funciones críticas tales como el mantener las fibras con la apropiada orientación, espaciamiento y así mismo la protección contra la abrasión y el medio ambiente [60].

1.5.1. Compuestos poliméricos

Los compuestos poliméricos comenzaron a ser explorados con mayor fuerza en la década de 1950. Durante este periodo se quisieron mejorar las aeronaves por los investigadores de la Base de la Fuerza Aérea Wright-Patterson. Los materiales que se deseaban debían ser más ligeros, fuertes y rígidos a los actuales empleados en esa área, de aquí que se comenzó a emplear una resina epoxi y fibra de vidrio.

Posteriormente a la fibra de vidrio, la Fuerza Aérea y la Aeronáutica Nacional y Administración Espacial (National Aeronautics and Space Administration, NASA) comenzaron a buscar mejores materiales, encontraron sustitutos como el carbón orientado o grafito.

Un compuesto polimérico este definido como un material hecho por distintas partes o elementos, una combinación macroscópica de dos o más materiales distintos con una interface reconocible entre ellos y dos o más materiales combinados con la intención de tener mejores resultados que usando un solo material.

Los materiales que componen a los materiales compuestos son la matriz o el sistema resinoso y el refuerzo de la fibra. La matriz polimérica está dividida en dos clasificaciones, tales como termoplásticos y termofijos [61].

1.5.2. Materiales nanocompuestos poliméricos

Los materiales nanocompuestos son materiales en los que se introduce un material particulado a una matriz polimérica. Al igual que los rellenos a escala micro, los nanorellenos tienen como función principal brindar mejoras a los materiales, lo cual en este caso específico es una alternativa prometedora.

Entre las mejoras de los materiales nanocompuestos es que se pueden obtener buenas propiedades mecánicas con bajas concentraciones de nanopartículas, los materiales resultantes tienden a ser más ligeros que los que materiales compuestos convencionales y las propiedades de la matriz se intensifican al ser dependientes de la escala de las nanopartículas que están dentro del material.

Las propiedades de los nanocompuestos dependen del proceso empleado para la fabricación del polímero, los tipos de relleno y orientación, grado de mezclado de las dos fases, el tipo de adhesión a la matriz por parte de las nanopartículas, la fracción volumen o peso de la nanopartícula, naturaleza de la interfase desarrollada en la interfase de la matriz, tamaño y forma de las nanopartículas y la morfología del sistema [62].

Las cantidades de relleno utilizadas en esta nueva generación es de menos del 5% peso, obteniendo mejoras en el módulo, estabilidad dimensional y resistencia a solventes o gases sin grandes cambios en densidad, transparencia o flujo de películas.

Los materiales nanocompuestos han empleado materiales como las nanoarcillas, entre ellas se encuentran la montmorillonita, laponita, rectorita, sepiolita, entre otras, con el objetivo de formar un camino tortuoso para el viaje de gases a través de una película de polímero y a su vez alargando el camino de la difusión de gas provocando un movimiento ondular alrededor de las partículas que obstruyen dicho camino.

Otros rellenos aplicados a materiales nanocompuestos son los nanotubos de carbono, y nanopartículas de óxidos de metales, y otros rellenos como las nanobigotes de celulosa que puede ser clasificado como un nanobiorelleno.

1.5.3. Materiales nanocompuestos biopoliméricos

Los materiales nanocompuestos biopoliméricos tienen la característica de usar matrices biopoliméricas como su nombre lo indica. El uso de materiales biodegradables procura minimizar las desventajas principales de los polímeros tradicionales, un ejemplo es el caso de películas para empaçado, estas protegen la comida de su alrededor, además que el uso de nanorellenos regularmente prolonga su vida útil, teniendo un beneficio ecológico al reducir el uso de plásticos derivados del petróleo.

En la actualidad existen bionanocompositos que son 100% de materiales base bio, estos consisten de matrices y rellenos provenientes de recursos renovables. Aunque la base de los nanocompuestos biopoliméricos es la matriz biopolimérica.

Entre los materiales más populares de esta gama, se encuentran los que contienen almidón, poli(ácido láctico) sintetizado de monómeros provenientes de la biomasa, poly(hydroxi alcanooatos) producidos por microorganismos y plásticos biodegradables derivados del petróleo [1].

1.5.4. Nanocompuestos de cobre-polímero

Se han preparado nanocompuestos de cobre con poliestireno, poli(vinil metil cetona) (PVMK) [31, 32], poli(cloruro de vinilo) (PVC) [31, 32], poli(viniliden fluoruro) (PVDF) [31, 32], celulosa [33], quitosano [34], polietileno (PE) [35] y polietileno de baja densidad (LDPE) [36, 37]. En estos estudios los nanocompuestos de polímero-cobre fueron estudiados para los siguientes propósitos: el aislamiento de aparatos electrónicos con superior interferencia electromagnética [30], actividad antimicrobial logrando reducir la concentración de *S. aureus* [34], y como recubrimiento bioestático y antifúngico disminuyendo el número de unidades que forman la colonia [31, 32]. La cristalización no-

isotérmica de los nanocompuestos de LDPE/Cu han sido evaluados, en estos las NPCu actúan como agentes nucleantes acelerando el proceso de nucleación y deteniendo el transporte de cadena. Cuando altos contenidos de cobre se han añadido al LDPE la cristalinidad decreció [36,37].

1.5.5. Mezclas PLA-Elastómero

Recientes estudios se han enfocado en la compatibilidad de PLA con elastómeros termoplásticos (ETP) debido a que pueden mejorar la elongación o tenacidad de este rígido polímero. Entre los ETP usados para mejorar las propiedades mecánicas del PLA están copolímeros como el poli(butilen succinato-*co*-L-lactato) (PBSL), poli(butilen succinato) (PBS) [38], copolímero de etilen acrilato (CEA) [39] y poli(eter-*bloque*-amida) (PEBAX) [40-42]. PBSL y PBS son parcialmente miscibles con el PLA, mientras que el CEA puede tener buena miscibilidad. Han y col. [40] descubrieron que el PLA/PEBAX forma un sistema inmisible con dominios de PEBAX dispersos en la matriz del PLA. La miscibilidad del PEBAX en el PLA fue mejorada por el uso de un copolímero aleatorio de etileno, metilacrilato y glicidil metaacrilato como evidenciado por un decremento en el diámetro de las gotas [41]. Cabe mencionar que una cantidad tan pequeña como el 5% de PEBAX es necesario para incrementar significativamente la elongación a la ruptura de las mezclas de PLA [42], pero el 10% de PEBAX es el óptimo para incrementar la tenacidad [41, 42].

1.6. PROCESAMIENTO DE POLÍMEROS

1.6.1. Extrusor doble husillo

Existen distintos métodos de preparación de mezclas, principalmente los preparados por solvente y los de fusión. Al mismo tiempo, los de fusión se dividen en batch y continuos, por lo que el mezclador brabender puede ser considerado dentro de la primera categoría mientras que los extrusores monohusillo y doble husillo son considerados continuos.

Los extrusores doble husillo surgieron a través de la necesidad de autolimpieza en el eje, lo cual no se encontraba en los extrusores monohusillo (década de 1940). En este periodo se unieron ingenieros, expertos en física y matemáticas entre otros, todos ellos tuvieron el propósito de desarrollar un aparato mecánico para procesos químicos con materiales de alta viscosidad.

De estas investigaciones se obtuvieron los extrusores doble husillo co-rotatorio y contra-rotatorio, y distintas geometrías para ellos, cabe mencionar que el doble husillo contra-rotatorio se ha descartado en algunos casos debido al bloqueo por sólidos y un pobre mezclado [63] (Figura 4).

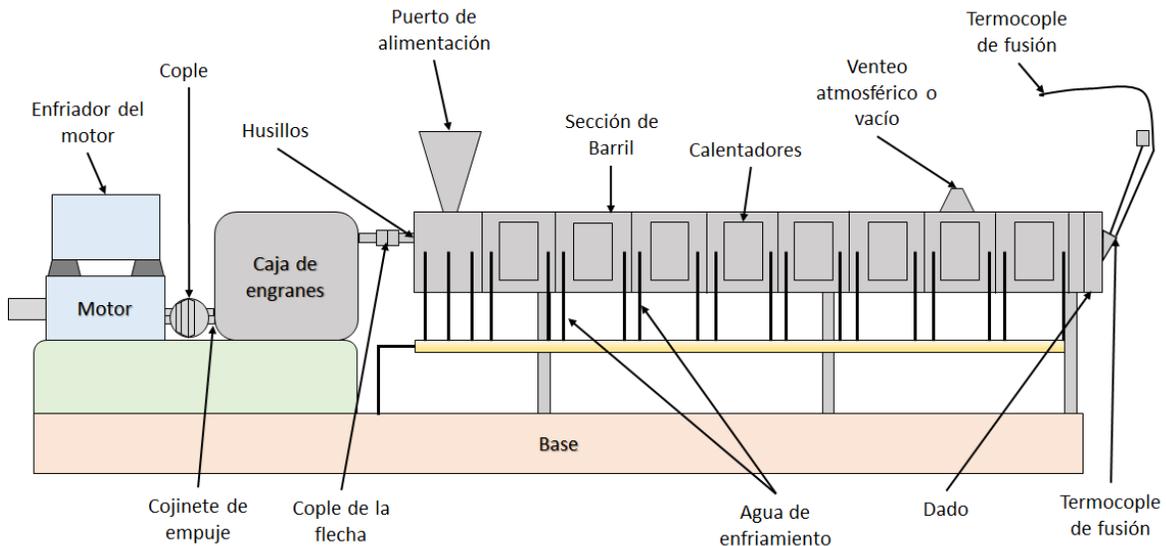


Figura 1.4. Esquema del extrusor doble husillo.

Los extrusores dobles husillos co-rotatorios, se distinguen fácilmente por su geometría ya que los elementos del extrusor poseen una geometría idéntica, son simétricos y giran a la misma velocidad. Este tipo de extrusores tiene un mezclado distributivo y dispersivo.

Las secciones del extrusor doble husillo son básicamente las mismas que en el mono husillo, estas son:

- a) Sección de alimentación, esta sección actúa como una broca o barrena que conduce al polímero al husillo.

- b) Sección de transición/compresión/fusión, en esta sección hay un cambio en la distancia entre los filetes o se incrementa la temperatura del extrusor, provocando la acción de compresión del material y haciéndolo que haya fricción con las paredes.
- c) Sección de medición, actúa como una bomba en la cual se suministra la cantidad de material necesario a la salida [20, 64].

1.6.2. Elementos de mezclado del extrusor doble husillo

1.6.2.1. Diseño de elementos de extrusión

Los elementos de extrusión consisten en módulos geométricos de perfiles de trayectoria únicos, dobles o triples. Dichos elementos pueden ser colocados de diferentes maneras con la finalidad de desempeñar distintas funciones, entre los elementos principales se encuentran los elementos de convección, elementos de convección de retroceso, y los elementos de mezclado. Una de las ventajas de extrusores co-rotatorios es que al momento de transferir material de un eje al otro con muy poco espacio estos se limpian así mismos. Los elementos estándar en la actualidad son simétricos y congruentes, lo cual quiere decir que son idénticos y que la geometría permanece constante a lo largo del eje [66] (Figura 1.5).

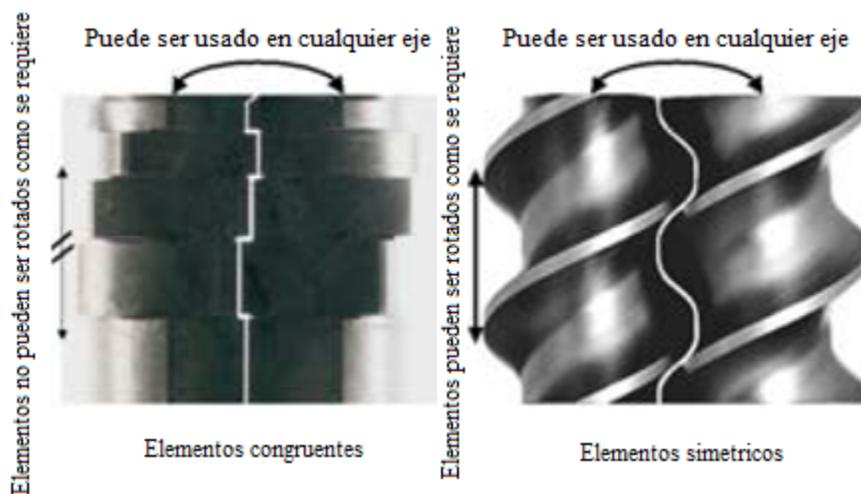


Figura 1.5. Elementos del extrusor [66].

Elementos de convección (o elementos del extrusor, screw elements, SE, por sus siglas en inglés). Los elementos fundamentales del extrusor doble husillo co-rotatorio son los elementos de convección, estos elementos generalmente tienen una estructura que se entrelaza. Los elementos están tan cercanos contra otros y el cilindro del extrusor que crean un efecto de largas líneas, esto genera la convección junto con la fricción generada del polímero con las paredes dentro del barril, ya sea con las paredes de los elementos o del barril.

Elementos de mezclado (Kneading block, KB). Los elementos de mezclado desempeñan importantes funciones tales como la dispersión de partículas, rellenos o reforzantes, además que en ellos se lleva a cabo la plastificación y también el mezclado. Los elementos de mezclado están formados por discos de mezclado, que se acomodan de manera simétrica entre las flechas del husillo. Los discos de mezclado varían en espesor lo cual trae beneficios en dispersión o distribución, elementos más gruesos promueven la dispersión mientras que los más delgados la distribución.

Elementos de mezclado. Los elementos de mezclado fueron creados para minimizar la dispersión del material a costo de una total o parcial limpieza de la sección donde se emplean. Estos elementos se basan en la convección positiva, neutral o flujo en retroceso.

Entre los elementos de mezclado se encuentran los elementos de mezclado segmentado y elementos de mezclado del husillo; entre los elementos de mezclado neutral están los elementos Igel y los elementos TME; y los elementos de mezclado de bombeo en retroceso son elementos de mezclado dentados basados en el bombeo en retroceso.

Dichos elementos se distribuyen a lo largo de las secciones del extrusor de acuerdo con su uso y propósito.

1.6.3. Dispersión y mezclado

La palabra mezclado es definida como la distribución de elementos de materia los cuales poseen al menos una propiedad distinta y se encuentran en un volumen definido. El propósito del mezclado es facilitar el cambio de masa y calor, proporcionar una distribución homogénea, y prevenir la separación de fases.

Los objetivos principales del mezclado durante el procesamiento de plásticos son:

- Incorporación de rellenos, fibras y aditivos.
- Mezclado de componentes para reacción química.
- Producción de mezclas con polímeros similares o distintos.
- Homogenización.

Los extrusores pertenecen a los mezcladores dinámicos continuos, aunque el mezclado puede ser llevado a cabo en equipos dinámicos o estáticos [65].

1.6.4. Mezclado distributivo

El mezclado distributivo es la distribución de componentes distintos en un volumen específico, considerando dos componentes, estos intercambian posiciones y se arreglan en escalas más pequeñas. El mezclado distributivo ocurre cuando se mezclan polímeros de características muy parecidas y cuando se agregan aditivos solubles o rellenos no aglomerados [65].

1.6.5. Mezclado dispersivo

El mezclado dispersivo involucra la desagregación, o dispersión de partículas sólidas, gotas de líquido o burbujas de gas. La dispersión es completada al ejercerse fuerzas de flujo suficientemente altas de manera que los aglomerados sean fragmentados o se venza la tensión superficial en la interface entre el material fundido y un líquido. En otras palabras, la dispersión solo ocurre si se alcanzan los requeridos esfuerzos críticos, por lo cual la dispersión depende del valor de las velocidades de corte y extensión y de la duración del esfuerzo [65].

1.6.6. Mezclador de polímeros

La tecnología de los mezcladores internos ha sido aplicada a plásticos y químicos de alta y baja densidad. El propósito de los mezcladores internos es la integración de aditivos sólidos o líquidos a elastómeros o matrices plásticas.

Durante el proceso de mezclado se dan principalmente dos tipos, el mezclado intensivo y extensivo. El mezclado intensivo, o dispersivo, es el encargado de separar y reducir el tamaño de los aditivos. Mientras que el extensivo o distributivo es aquel que involucra la distribución espacial de los aditivos en la matriz.

Los mezcladores internos están diseñados para que ambos tipos de mezclado. El mezclado dispersivo se realiza entre el espacio de la punta del rotor y las paredes de la cámara y la mezcla es sujeta a estos altos campos de esfuerzos de corte repetidas veces. El mezclado extensivo se da entre los rotores, en esta zona la mezcla circula de un lado al otro pasando por la zona de corte.

En los mezcladores internos existe la limitante de la transferencia de calor efectiva ya que la mezcla no debe sobrepasar la temperatura crítica de la mezcla, de haber una pobre transferencia de calor se provocará que estos límites de temperatura sean alcanzados antes que la dispersión sea completa.

La dispersión óptima es obtenida con la apropiada selección del tipo de equipo y las condiciones de operación. Los mezcladores internos pueden ser de rotores entrelazados o tangenciales. Además, debemos considerar que los rotores son un factor crítico en el desempeño del mezclador.

Los rotores tangenciales están diseñados para interactuar a través de las cuchillas del rotor (llamadas alas) (Figura 1.6). Estos tienen dos o cuatro alas, en los cuales la mitad del número de alas está dividido en alas cortas y largas. Los rotores de 4 alas generan 30% más capacidad de torque que los de solamente 2, además producen mayor energía específica de entrada y mejor homogeneidad. Los rotores entrelazados han sido mejorados debido a los requerimientos de calidad y productividad. Estos rotores pueden proporcionar más altas razones de energía de entrada y mejor transferencia de calor que lo tangenciales.

La cámara de mezclado está formada generalmente por dos piezas, lo que permite la remoción de secciones de esta sin el desmantelamiento del mezclador. Dependiendo del

tamaño de la cámara puede ser provisto por calentamiento de vapor, aceite o resistencias eléctricas.

La tolva de alimentación debe ser lo suficientemente larga para permitir la ventilación. Las operaciones del mezclador interno pueden ser de una sola etapa, masterbatch (lote maestro) y mezclado multietapa. Los parámetros de operación para para este tipo de mezclador son: el factor de llenado, secuencia de mezclado, presión del ariete, velocidad del rotor, tiempo de mezclado, y el control de temperatura.

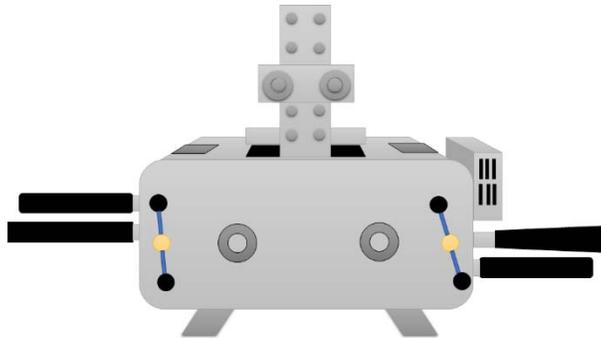


Figura 1.6. Esquema de una cámara de mezclado.

1.7. CONDICIONES DE PROCESAMIENTO DEL PLA

Se ha descubierto que el PLA es susceptible a degradación durante el procesamiento a través de tres factores principales, estos son: contenido de humedad en la resina, temperatura y tiempo de residencia. La alta humedad relativa, las altas temperaturas y altos tiempos de residencia (bajas velocidades del husillo) dentro del extrusor provocan grandes decrementos en el peso molecular del PLA. Por lo cual, lo más recomendable es minimizar estas condiciones del polímero y del procesamiento.

Previo al procesamiento del PLA, es necesario secarlo hasta una concentración de 100 ppm (partes por millón) para prevenir hidrólisis excesiva, Natureworks LLC recomienda un contenido de 250 ppm o menor, y aquellos con largos tiempos de residencia deben ser menores a las 50 ppm para retener al máximo el peso molecular del PLA.

La temperatura y tiempo de secado varían, siendo dependiente el tiempo de secado sobre la temperatura. Para definir la temperatura es necesario conocer si el PLA es cristalizado o no, ya que de esto dependerá si la temperatura de secado será por encima de los 60°C, en caso de

ser amorfo, la temperatura deberá ser menor a ese valor y así se podrá definir el tiempo como nos lo muestra la Tabla 1.5 [67].

Tabla 1.5. Tiempo medio de secado para los pellets bajo los $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ de punto de rocío y flujo de aire de $0.016\text{ m}^3/(\text{min Kg})$ [67].

<i>Temperatura de secado ($^{\circ}\text{C}$)</i>	<i>Tiempo medio de secado (h)</i>
<i>Bolitas amorfas</i>	
40	1.0
<i>Bolitas cristalinas</i>	
40	4.3
50	3.9
60	3.3
70	2.1
80	1.3
100	0.6

Debido a que la temperatura y la humedad son factores que afectan al PLA, se debe mantener alejado de la humedad y el calor.

El PLA es procesado en un extrusor para propósitos generales, aunque lo más recomendable es hacerlo equipos y componentes del extrusor similares a los empleados con el poli(etilén tereftalato) (PET) ya que sus propiedades son muy similares y dichos equipos son de bajo esfuerzo de corte para un mezclado suave para minimizar la degradación y generación de acetaldehído.

1.8. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1.8.1. Espectroscopía de Ultravioleta-visible (UV-vis)

La técnica de espectroscopía de UV-vis opera como su nombre lo indica con radiación electromagnética en el rango ultravioleta y el visible, longitudes de onda de los 190 nm a los 800 nm. Con ella se puede obtener información cualitativa de compuestos orgánicos y al

combinarla con otras técnicas como espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear se pueden generar propuestas estructurales, sino embargo en los últimos años UV-vis ha sido empleada en la identificación y corroboración de nanopartículas metálicas localizando la resonancia del plasmón superficial [68, 69].

Los espectrofotómetros UV-vis son instrumentos que miden la absorbancia o transmitancia en función de la longitud de onda (Figura 1.7).

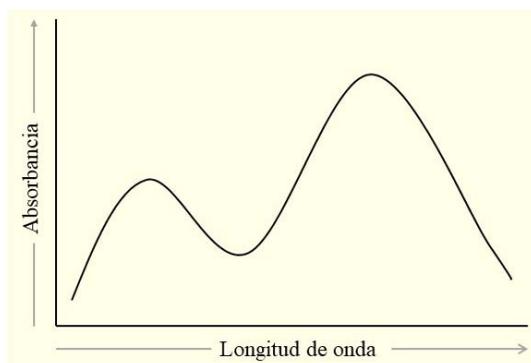


Figura 1.7. Espectro de Ultravioleta (UV-visible)

Los componentes básicos del espectrofotómetro son [68, 69]:

- Fuente generadora de la radiación electromagnética, que por lo general son una lámpara de deuterio y una de tungsteno.
- El monocromador es una rejilla de difracción que separa el rayo en sus las longitudes de onda que lo componen.
- El área de muestra en el cual se coloca la celda que la contiene.
- El detector o detectores que miden la intensidad de la radiación generalmente es un tubo fotomultiplicador o fotodiodos en instrumentos más modernos.

Las nanopartículas metálicas absorben y dispersan la luz fuertemente a la frecuencia de resonancia plasmónica, lo que da resultado al color característico de ellas. Un plasmón es una resonancia electromagnética debido a las oscilaciones colectivas de los electrones de conducción. Dentro de los diferentes tamaños de nanopartículas, las de gran tamaño dispersan de manera muy eficiente la luz mientras que el color de las pequeñas es causado principalmente por la absorción.

Existe una diferencia entre los tintes y las nanopartículas metálicas ya que en la mayoría de los tintes su color es dado por la absorción y la dispersión es omitida. Además, los tintes exhiben un amplio espectro al ser sometidos a una sola frecuencia y las nanopartículas no lo hacen, Figura 1.8 [70].

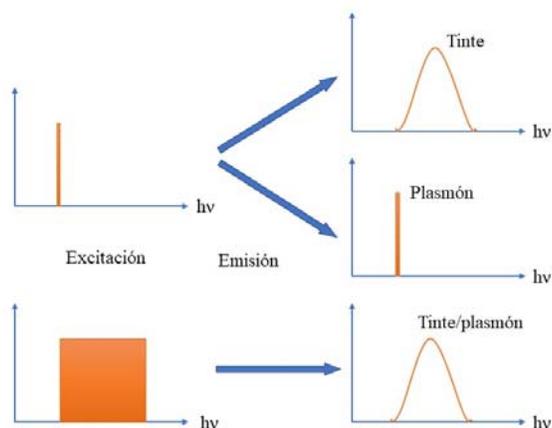


Figura 1.8. Espectro de UV-visible de las nanopartículas.

1.8.2. Dispersión de luz dinámica (DLS)

La detección de luz dispersada por la materia es una técnica muy útil en campos como biología, química, ciencia de materiales, ingeniería, física y medicina. En la actualidad se utiliza una combinación de dispersión de luz dinámica o estática para analizar soluciones, suspensiones y sistemas de fluidos complejos [71].

En la dispersión de luz estática, la intensidad de luz dispersada es analizada como intensidad de tiempo promediada, la cual provee información útil acerca del peso molecular y radio de giro de las macromoléculas. Por otro lado, si intensidad de las fluctuaciones de luz dispersa es analizada, se puede obtener el tamaño hidrodinámico el cual está relacionado con el coeficiente de difusión.

La dispersión de luz dinámica, conocida como espectroscopía de correlación de fotones o dispersión de luz cuasi elástica, es una técnica que mide principalmente el movimiento Browniano de macromoléculas en solución que incrementa por el bombardeo de moléculas de solvente y relaciona este movimiento al tamaño de partículas. Tal movimiento de las

macromoléculas depende de su tamaño, temperatura y viscosidad de solvente. El conocimiento de la temperatura exacta es esencial para las medidas del DLS, ya que la viscosidad del solvente depende de la temperatura. Se puede obtener información del tamaño de las macromoléculas cuando se monitorea el movimiento de las partículas con el tiempo.

En un experimento común de dispersión de luz, la muestra es expuesta a una onda de luz monocromática y un detector apropiado para la detección de la señal.

John Tyndall fue uno de los primeros en caracterizar la dispersión de luz de suspensiones coloidales en el año de 1868. Lord Rayleigh describió posteriormente la dispersión de luz de partículas más pequeñas que la longitud de onda de luz, llamada dispersión Rayleigh. Por su parte, Gustav Mie estudió la dispersión de la luz de partículas absorbentes y no absorbentes de mayor tamaño que la longitud de onda. Él tomó en cuenta la forma de la partícula y la diferencia del índice de refracción entre las partículas y el medio en el que están presentes. En 1915, Peter Debye postuló que la dispersión de las partículas puede ser estudiada independientemente de suposiciones tales como la masa, tamaño o forma como una función del ángulo.

Einstein, Stokes, Sutherland, Cabannes, Rocard, Gans, Zimm, Brillouin, Gross, Pecora y muchos contribuyeron con sus investigaciones acerca del tema de dispersión de luz, lo que dio lugar al desarrollo de estos aparatos para observarla [72].

1.8.3. Plasma-acoplado-inductivamente/espectrometría-de-masas (ICP-MS)

El método de plasma-acoplado-inductivamente/espectrometría-de-masas es de alta selectividad y sensibilidad para análisis elemental y de isótopos. El ICP-MS combina la fuente de plasma de radio frecuencia acoplada inductivamente de alta energía con la espectrometría de masas para producir analizadores elementales e isotópicos en un mismo instrumento [73].

Este equipo se dio a conocer desde los años de 1980 debido a la mejora de la interacción de la columna axial reduciendo los efectos de la matriz, además de la capacidad multielemento, mejora en los límites de detección hasta los niveles de sub-nanogramos por litro, la robustez de la instrumentación, y la conveniencia provista por la manejabilidad del software.

metales, metaloides, o heteroátomos los cuales funcionan como sustituyentes de moléculas complejas (proteínas, ácidos nucleicos, o incluso moléculas orgánicas más pequeñas).

La muestra que se analiza es en aerosol cuya proveniencia es de una solución acuosa. La muestra original es conducida por una sonda, transformada en aerosol con el uso adicional de argón y posteriormente la muestra sufre un proceso de secado, vaporizado en moléculas de analito, y después atomizado y finalmente ionizado. Los iones y electrones fluyen con el gas argón a través del orificio de muestreo dentro del sistema de vacío.

Dentro de la cámara del ICP, la mayoría del plasma es argón, pero agua nebulizada puede contribuir hasta con un 17 % de la densidad atómica total, dependiendo de las medidas que se tengan para la remoción del agua [75].

Preparación de la muestra.

- 1.- Eliminación de las propiedades mineralógicas y las diferencias en el tamaño de granos.
- 2.- El uso de grandes cantidades de muestras minimiza el efecto de la heterogeneidad y la mineralogía de las muestras sólidas.
- 3.- Las matrices de muestra pueden ser relacionadas más fácilmente en forma de solución.
- 4.- Las estrategias de disolución parcial se pueden adoptar para la especiación elemental al extraer minerales específicos y complejos metales-orgánicos.

Debido a las distintas necesidades de análisis en ICP-MS existen variantes de este equipo como [74]:

Adquisición de datos simultáneos en el rango completo de m/z (masa dividida por la carga).

- Tiempo de vuelo ICP-MS (ICP-TOF-MS)
- Mattauch-Herzog ICP-MS (MH-ICP-MS)
- Alta sensibilidad y separación de interferencia física real.
- Alta resolución ICP-MS (HR-ICP-SF-MS)
- Mejorada reducción de interferencia.
- Triple cuadropolo ICP-MS (ICP-QQQ-MS)
- Reducción de interferencia y velocidad de escaneo rápido.
- Celda de reacción dinámica ICP-MS (ICP-DRC-MS)
- Celda de colisión y reacción ICP-MS (ICP-CRC-ICP-MS)
- Velocidad de escaneo rápido.
- Cuadropolo ICP-MS (ICP-Q-MS)

- Precisa relación de isotopos.
- Multi colector ICP-MS (MC-ICP-MS)

1.8.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El diseño del microscopio electrónico de barrido tiene elementos que enfocan el rayo de electrones hacia un punto de tamaño controlable hacia la muestra y para escaneo de trama de punto sobre la superficie de la muestra. El SEM emite electrones y los acelera desde lo alto de la columna desde una fuente hacia una pequeña apertura por una diferencia de potencial. Por instancia, una fuente de emisión termoiónica usa un cátodo caliente para emitir electrones; el rayo de electrones es colimado a través de una apertura y acelerado en varias etapas de lentes de electrones que enfocan el rayo de electrones hacia un pequeño punto sobre la superficie de la muestra. Los lentes de electrones desvían los electrones usando campos electrostáticos o magnéticos. En un SEM, se imparte energía cinética a los electrones al pasar por altos voltajes que pueden variar desde los 250 V hasta los 50 keV. El tamaño del punto del rayo de electrones varía desde 0.5 hasta 5 nm de diámetro. Una serie de bobinas escanea el rayo a través de la superficie y puntualiza el rayo de electrones de alta energía a las posiciones (x, y) sobre la muestra.

El rayo de electrones primario alcanza la muestra para producir electrones reflejados de retrodispersión y electrones secundarios. Los electrones secundarios son emitidos desde la superficie después de la dispersión del rayo primario bajo la superficie. Después que el rayo primario es dispersado dentro de la muestra, su energía es impartida para excitar automáticamente electrones enlazados dentro del material. Por eso, los electrones secundarios tienen energía relativamente baja y son desviados por un bajo voltaje a un detector, y los electrones cedidos son usados para la imagen de la topología de la superficie. Los electrones de retrodispersión tienen alta energía y siguen una trayectoria de línea directa. Los electrones secundarios, los cuales tienen baja energía son desviados por el campo eléctrico hacia un detector que mide los electrones cedidos. Una vez en el detector, los electrones son acelerados a un centellador que emite fotones. Sucesivamente, los fotones son multiplicados en un fotomultiplicador para crear una gran señal medible. Los electrones

secundarios son producidos cuando los electrones primarios en cascada de energía pasan a través de la superficie y en el volumen. A cada colisión inelástica, los electrones primarios disminuyen la velocidad mientras en el mismo tiempo ionizan los átomos alrededor de ellos. Los electrones primarios pueden golpear la parte interna de los electrones de los átomos, los cuales resultan en los rayos X característicos desde la superficie. Los rayos X tienen espectros de energía que pueden ser usados para determinar la abundancia de los constituyentes atómicos cerca de la superficie. Los electrones de retrodispersión también proveen información cuantitativa acerca de los elementos en el material; su intensidad de dispersión esta correlacionada con el numero Z de los átomos dispersados.

La preparación de la muestra SEM es sencilla. Las muestras aislantes son cubiertas primeramente con una película conductora con técnicas de sputtering; materiales como oro y carbón son comúnmente usados para revestir la superficie con una película conductora. El recubrimiento conductor es necesario para prevenir la acumulación de carga sobre la superficie, el cual causaría el florecimiento del rayo de electrones y la subsecuente distorsión de las imágenes. Las muestras preparadas son montadas sobre un pedestal con cinta conductora para mantenerlos en el lugar. Una cámara de carga que se bloquea es una característica de SEM común y útil. Esta es una caja de pequeño volumen que puede aislar la muestra de la presión atmosférica del exterior y mantenerla aislada en vacío dentro del SEM [76].

1.8.5. Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)

El espectro infrarrojo se forma como consecuencia de la absorción de radiación electromagnética a frecuencias que se correlacionan a la vibración de series específicas de enlaces químicos dentro de la molécula. Es importante considerar la distribución de energía que posee una molécula a un momento dado, esta se define como la suma de la contribución de energía en términos de:

$$E_{Total} = E_{electronica} + E_{vibracional} + E_{rotacional} + E_{translacional} \quad (1.1)$$

La energía electrónica está ligada a las transiciones de energía de los electrones, así como están distribuidos en la molécula, ya sea localizados en enlaces específicos o sobre estructuras deslocalizadas, tales como un anillo aromático. El componente de energía vibracional es un término de alta energía y corresponde a la absorción de energía por una molécula, así como los átomos componentes vibran cerca del centro de sus enlaces químicos. La energía rotacional da lugar a su propia forma de espectroscopía. Es observada como el giro de la molécula, el cual es el resultado de la absorción de la energía en la región de microondas. La energía traslacional se relaciona al desplazamiento de las moléculas en el espacio como una función de los movimientos normales térmicos de la materia. Para observar las transiciones electrónicas es necesario aplicar energía en forma de radiación visible y ultravioleta.

$$E = h\nu \quad \text{frecuencia / energía} \quad (1.2)$$

El requerimiento fundamental para la actividad infrarroja, que lleva a la absorción de radiación infrarroja, es que debe existir un cambio neto en el momento dipolar durante la vibración para la molécula o el grupo funcional bajo estudio.

Las frecuencias de absorción de infrarrojo fundamental son la esencia y los fundamentos del arte de la interpretación de espectros, aunque no son los únicos componentes para evaluar. Para la mayor parte, el modelo básico del oscilador armónico simple y sus modificaciones para contar para la anarmonicidad es suficiente para explicar el origen de muchas de las frecuencias características que pueden ser asignadas a combinaciones particulares de átomos dentro de una molécula. A través de la simple expresión de la ley de Hooke se puede observar la frecuencia vibracional fundamental de una unión molecular a través de la ecuación 1.3:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad (1.3)$$

Donde ν es la frecuencia de vibración fundamental, κ es la constante de fuerza, y μ es la masa reducida.

Esta simple ecuación provee un vínculo entre la fuerza (o elasticidad) del enlace covalente entre dos átomos (o fragmentos moleculares), la masa de los átomos que interactúan (fragmentos moleculares) y la frecuencia de vibración. A pesar de que es un concepto simple, existe un razonable buen ajuste entre los enlaces de vibración de estiramiento predichos y los valores observados por los fundamentos.

Una vez que se tienen definidas las bases para la vibración simple del enlace atómico, se necesita mirar a la molécula como un todo. El modelo se describe en términos de un mínimo de vibraciones fundamentales, basado en una serie de tres ejes coordinados, conocidos como modos normales de vibración. Todas las posibles variantes de los movimientos vibracionales de la molécula pueden ser reducidos a esta mínima serie de tres ejes. Se puede determinar el número de modos normales de vibración con las siguientes ecuaciones:

$$\text{numero de modos normales} = 3N - 6 \quad (\text{no linear}) \quad (1.4)$$

$$= 3N - 5 \quad (\text{linear}) \quad (1.5)$$

Donde N es el número de átomos componentes en la molécula [77].

Por su parte, la espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier está basada en la idea de la interferencia de la radiación entre dos rayos para ceder en un interferograma. El interferograma es una señal producida como una función del cambio del camino entre los dos rayos. Los dos dominios, tanto el de distancia como el de frecuencia son interconvertibles por el método de transformada de Fourier.

Los componentes básicos de un espectrómetro FTIR se muestran en la Figura 1.10. La radiación emergente desde la fuente pasa a través de un interferómetro a la muestra antes de llegar al detector. Después de amplificar la señal, los datos son convertidos a forma digital por un convertidor análogo a digital y transferidos a la computadora para aplicar la transformada de Fourier [78].



Figura 1.10. Componentes básicos del espectrómetro de FTIR.

1.8.6. Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (MDSC)

El instrumento MDSC fue introducido en el año de 1993. Al DSC convencional se le hicieron cambios esenciales después de 30 años de uso.

El DSC convencional es la técnica térmica más utilizada en investigación y desarrollo cuyos usos van desde la industria de medicina, alimentos, productos químicos y para física fundamental (Figura 1.11).

El DSC convencional trabaja con enfriamientos y calentamientos a velocidades constantes, su mayor uso es la detección de las transiciones de fase y medir las propiedades de termodinámicas de la muestra como la entalpía, capacidad calorífica y temperatura.

El DSC modulado opera sobreponiendo una modulación de temperatura periódica de cierta amplitud y frecuencia sobre la velocidad constante de incremento (o decremento) usada en el DSC convencional. Durante el proceso, se tienen dos escalas de tiempo diferentes, la mayor está relacionada a la velocidad de calentamiento subyacente, mientras que la más pequeña está relacionada al periodo de modulación.

El calentamiento subyacente se aplica a las muestras desde la temperatura inicial, hasta que la temperatura final se haya alcanzado, sucedido esto, la respuesta es también la sobreposición de todas las respuestas cinéticas que se activaron en varias regiones de transición, además tenemos que la escala de tiempo es larga. Algo completamente distinto al aplicar la modulación ya que esta comienza cada cierto periodo y solamente aquellos movimientos moleculares con tiempos de relajación menores o iguales al periodo contribuirán a la respuesta final [79].

La técnica MDSC posee mejor resolución y sensibilidad que el DSC convencional, además de distinguir los eventos que suceden dentro de la muestra a través de la separación de flujo total en los componentes termodinámicos (reversible) o cinético (irreversible) [80].

Una modulación de temperatura con amplitud A_T y frecuencia ω es superimpuesta a una velocidad de calentamiento β . MDSC ofrece la posibilidad de obtener información de procesos dinámicos dentro de la muestra. Si la temperatura inicial es T_0 , entonces la temperatura a cualquier tiempo t está dado por:

$$T = T_0 + \beta t + A_T \sin \omega t \quad (1.6)$$

El MDSC combina la sensibilidad y resolución. La señal está compuesta por el calor reversible (HF_{rev}) y el no-reversible (HF_{no-rev}), estas señales son mostradas en los diagramas del equipo, Figura 1.11 [81].

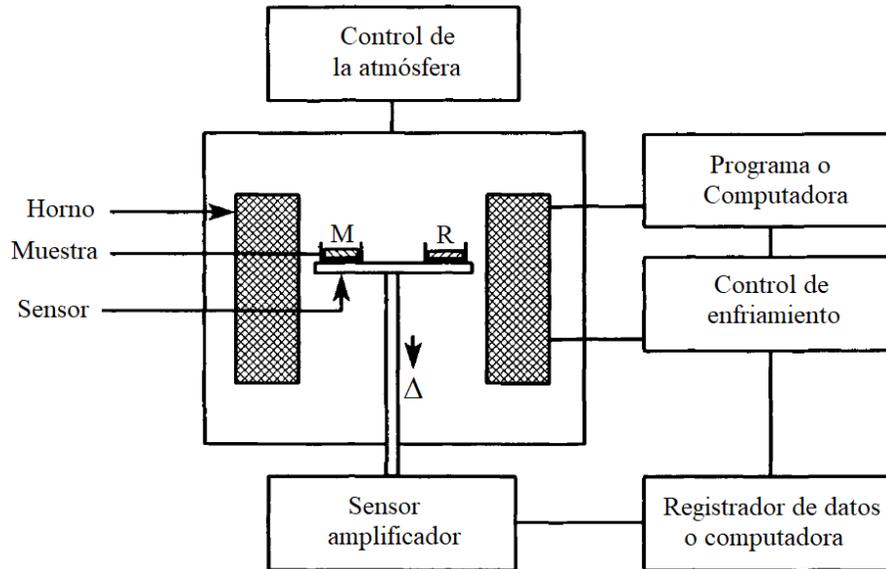


Figura 1.11. Esquema representado un DSC [82].

$$HF_{tot} = HF_{rev} + HF_{no-rev} \quad (1.7)$$

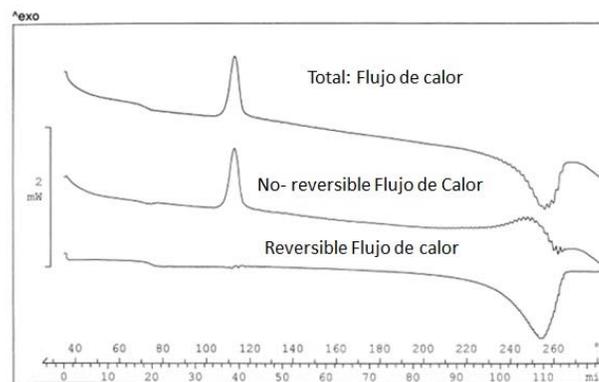


Figura 1.12. Flujos de calor total, reversible, y no reversible derivados de las señales moduladas de PET [81].

1.8.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los análisis de masa son importantes ya que permiten determinar el cambio de esta con la temperatura o el tiempo.

En un principio las herramientas para cuantificar la masa de un material eran con objetivos del comercio, aunque con el tiempo se volvieron aparatos que se diversificaron y fueron utilizados en la investigación.

Uno de los componentes principales del TGA es la balanza que fue elaborada primeramente por Honda y posteriormente reevaluada por Saito, llamada termobalanza. Este componente fue modificado diversas ocasiones buscando su mejora hasta que Cahn y Schultz inventaron la electrobalanza.

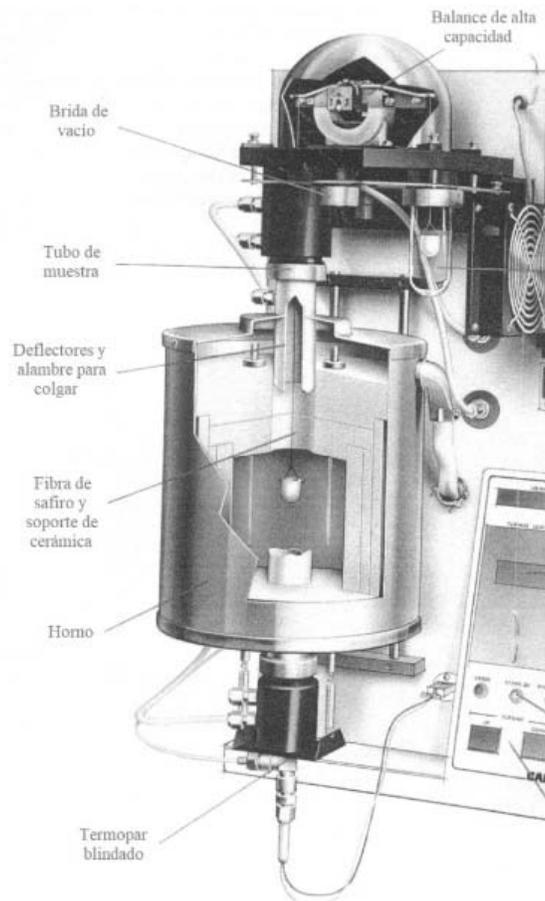


Figura 1.13. Esquema de un Equipo Termogravimétrico.

La forma de medir la masa o el peso varían dependiendo la sensibilidad, rango y cambio de masa, condiciones ambientales o experimentales, costo y conveniencia. La forma masa

representativa de determinar la masa o el peso en TGA es con una extensión de resorte de cuarzo (Figura 1.13). Dicho resorte es jalado hacia abajo y se desplaza desde un punto fijo. Las balanzas actuales son generalmente de una sola bandeja, aunque existe la versión dual. Las electrobalanzas modernas determinan una posición nula con una serie de aditamentos como una lámpara, máscara y arreglo de fotoceldas. En este tipo de balanzas una banda tensada está conectada a un motor eléctrico cuya tarea es determinar el peso de la muestra haciendo una relación directamente proporcional entre la corriente restablecida y dicho peso. El control de la temperatura es la tarea más complicada de la termogravimetría, los aspectos básicos son el cambio de calor con la muestra, el método para determinar la temperatura en el punto crítico y la relación entre estos dos.

Los análisis TGA han sido construidos con dos diferentes tipos de hornos. El primer tipo es el convectivo o resistivo, en el cual el horno es mucho más grande que la muestra. Otra característica es que este horno rodea el tubo que la contiene. Este tipo de hornos tiene elementos resistivos que permiten elevar la temperatura de las paredes que son cercanas la muestra y sus alrededores.

Los hornos radiantes o con calor infrarrojo utilizan lámparas de halógeno o calentadores infrarrojos que calientan casi instantáneamente, además de tener reflectores interiores recubiertos con oro [83].

1.8.8. Pruebas tensiles

Las pruebas de tensión son frecuentemente utilizadas para la caracterización de la resistencia de los materiales (Figura 1.14). Las propiedades tensiles son incluidas en la especificación de materiales para asegurar su calidad, son determinadas durante el desarrollo de nuevos materiales y procesos para que ambos sean comparados, y son frecuentemente usadas para predecir el comportamiento de un material bajo formas de carga diferentes a la tensión uniaxial.

El comportamiento de esfuerzo-deformación de los polímeros depende de varios parámetros como sus características moleculares, microestructura, velocidad de deformación y temperatura [84, 85].

La máquina de las pruebas tensiles es una del tipo de velocidad constante de movimiento de cruceta, además de un brazo movable y uno fijo, y auto alineamiento de agarraderas. Otra de sus características es que uno de sus miembros se mueve con una velocidad controlada y uniforme respecto al miembro fijo. Dependiendo del tipo de muestras a analizar (sean del tipo I, II, III, IV o V de acuerdo a la norma ASTM D638) se determina la velocidad del ensayo, esta varía desde 1 a 500 mm/min, se conoce que a una velocidad mínima se produce una ruptura de muestra en un tiempo entre 0.5 a 5 min [84].

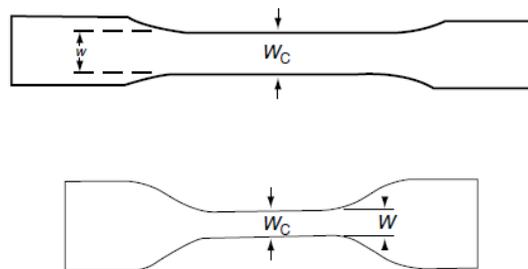


Figura 1.14. Tipos de Muestras en forma de “dog bone”.

Durante los ensayos de las pruebas se determinan principalmente dos propiedades esenciales, una de ellas es el esfuerzo ingenieril (σ) definida como:

$$\sigma = F / A_0 \quad (1.8)$$

Donde F es la fuerza aplicada y A_0 es el área perpendicular a la posición del espécimen. La otra propiedad principal es la deformación ingenieril (deformación nominal ingenieril, ϵ):

$$\epsilon = (l - l_0) / l_0 = \Delta l / l_0 \quad (1.9)$$

De aquí se tiene que l es la exacta longitud del espécimen mientras l_0 es la longitud original.

Entre los parámetros obtenidos a través de esta técnica son:

- La fuerza tensil: máxima carga dividida por A_0 .
- Porcentaje de elongación.

- Módulo de elasticidad o módulo de Young: Factor proporcional E en la ley de Hooke ($\sigma=E\varepsilon$).

1.8.9. Análisis Dinámico-Mecánico (DMA)

El análisis dinámico-mecánico es una técnica donde se aplica una pequeña deformación de una manera cíclica a una muestra permitiendo una respuesta al esfuerzo, temperatura, frecuencia, y otros parámetros buscados en el material.

El Análisis Dinámico Mecánico (DMA, también llamado Análisis Térmico Mecánico Dinámico, DMTA) determina la respuesta de un espécimen a deformaciones o compresiones periódicas. Normalmente, el espécimen es colocado en las abrazaderas y se le somete a un esfuerzo senoidal de corte, tensión, flexión o torsión. Si los experimentos son llevados a cabo en tensión, se determina el módulo de tensión elástico E' (módulo de almacenamiento) y la correspondiente cantidad de flujo viscoso E'' (módulo de pérdida) [86].

Los datos del DMA son de importancia en el diseño de productos a ser usados en aislamiento de vibraciones. Los métodos de este tipo son altamente utilizados en estudios de separación en sistemas multicomponentes, los efectos de relleno en matrices poliméricas y otros aditivos, variables de procesamiento distintas, el grado de cristalinidad, orientación molecular, y tensiones internas, Figura 1.15.

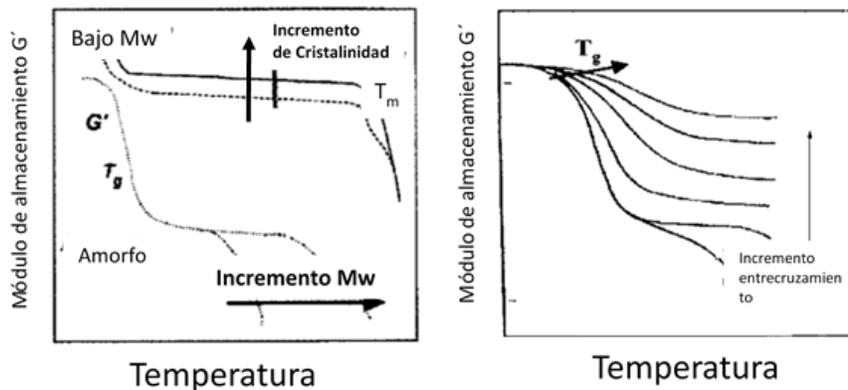


Figura 1.15. Comportamiento del módulo de almacenamiento por efecto de la temperatura, peso molecular, cristalinidad, y entrecruzamiento en los materiales poliméricos.

El principio se basa en someter la muestra a una oscilación de pequeña amplitud dentro del rango viscoelástica lineal. La frecuencia angular de la oscilación es nombrada ω . Un esfuerzo senoidal σ producirá una deformación senoidal ε y viceversa.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (1.10)$$

La descripción de la respuesta de un material viscoelástico para a la deformación de la tensión senoidal requiere la introducción de dos módulos definidos como E' y E'' .

E_d es el valor absoluto del módulo dinámico.

$$E_d = \left[(E')^2 + (E'')^2 \right]^{1/2} \quad (1.11)$$

La relación:

$$\frac{E''}{E'} = \tan \delta \quad (1.12)$$

Es el factor de pérdida mecánico denominado como $\tan \delta$. Expresa la medida de la energía disipada durante el ciclo de carga relacionado a la energía almacenada elásticamente en el material.

Las pruebas dinámico-mecánicas permiten el uso de una variedad de instrumentos y un amplio rango de condiciones experimentales, la Figura 1.16 presenta las transiciones de los polímeros. La temperatura puede estar en el rango desde condiciones sub ambiente hasta niveles de la degradación y las frecuencias pueden estar desde 0.01 a 1 Hz [87].

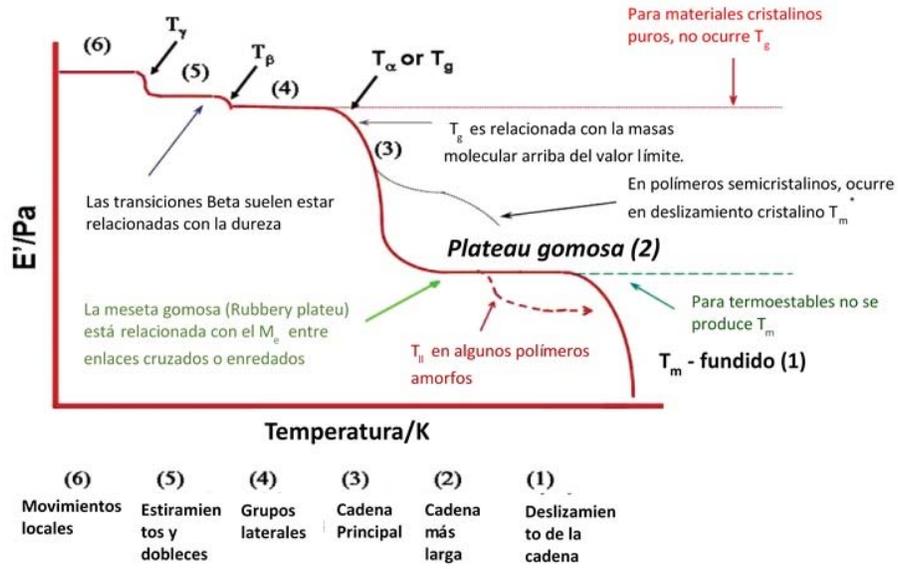


Figura 1.16. Comportamiento de las transiciones de los polímeros y descripción de los respectivos movimientos en la estructura.

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES

Se compraron sulfato de cobre anhidro grado analítico (CuSO_4) con un peso molecular de 159.6 g/mol, pelles de hidróxido de sodio (NaOH), gelatina tipo A (índice Bloom 300, y un peso molecular entre 50,000 y 100,000 g/mol), borhidruro de sodio e hidracina monohidratada ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) de la empresa Sigma-Aldrich. Corbion Purac donó el poli(ácido L-láctico) grado extrusión (PLLA) en forma de pellets, densidad de 1.25g/cm^3 y temperatura de fusión de $170\text{-}180^\circ\text{C}$. Se compró PEBAX 3533 SP01, un elastómero termoplástico lineal con una relación masa de 84/13 de poli(óxido de tetra-metileno) y poliamida-12 a través de la empresa PolyOne.

2.2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS (NPCU)

Las nanopartículas de cobre fueron sintetizadas usando sulfato de cobre como precursor de la forma siguiente. Primero, 5 ml de solución 0.2M de CuSO_4 y 0.3g de gelatina fueron disueltos en 5 ml de agua desionizada, la solución fue titulada a pH 12 con una solución de hidróxido de sodio y después 5 ml de solución 0.1M de borhidruro de sodio fueron incorporados y actuaron como agentes reductores para el complejo de cobre. En estas condiciones, el contenido molar del borhidruro de sodio es dos veces lo del CuSO_4 . Después de 30 min de agitación, las nanopartículas de cobre fueron formadas y se observó el color rojo oscuro característico. Finalmente, una solución 0.5M de hidracina monohidratada fue añadida en exceso (de tal manera que la relación de hidracina monohidratada y el exógeno es de más de 300) para remover el oxígeno de la solución del cobre de acuerdo a Wu y colaboradores [27]. La Figura 2.1 muestra las nanopartículas sintetizadas por este método. Este método de síntesis produce nanopartículas antioxidativas que permanecen sin cambio por al menos dos meses.



Figura 2.1. Nanopartículas de cobre sintetizadas por el método antes mencionado.

2.3. PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS PLA/CU

Una suspensión 0.05M de NPCu en agua fue vertida sobre 56.94-60 g de PLA y posteriormente mezclados manualmente con espátula, debido a que las NPCu no se incorporan al PLA de manera natural, se usaron 60 ml de Diclorometano para dicho proceso de incorporación, Figura 2.2. El material resultante fue secado a 60 °C por 8 horas junto con el PEBAX al 5% de la capacidad total de la cámara (60 g) del mezclador Brabender. Finalmente, los nanocompuestos fueron mezclados por la fusión en el mezclador interno. Las condiciones de operación fueron, calentadores a 180 °C, velocidad de 60 rpm, mezclado por 10 min después que el material fue completamente fundido y rotores roller blade. El PLA puro fue sujeto a estas condiciones de procesamiento para evaluar separadamente el efecto del procesado sobre el polímero en ausencia de las nanopartículas.



Figura 2.2. Nanopartículas de cobre incorporadas al PLA a través del diclorometano y el mezclado manual.

Posteriormente, se preparó una muestra con 5 % peso de PEBAX y 0.05 % peso de NPCu variando el orden de adición. Este compuesto fue preparado con diferente orden de adición para investigar los cambios de los materiales. Para este, primeramente, se fundió el 94.95 % peso del PLA y el 5 % peso de PEBAX en el mezclador y posteriormente se agregó la solución de NPCu incorporando las NPCu con el Diclorometano (60 ml), entonces se procedió a secar a 60 °C por 8 horas. Finalmente se mezcló en cámara de mezclado a las mismas condiciones descritas en el procedimiento anterior. Esta mezcla se procesó dos veces por el mezclador. Todas las muestras que fueron procesadas, se peletizaron.

La tabla 2.1 muestra la nomenclatura inicial de los compuestos resultantes, además de la cantidad de material empleado en cada una de ellas. En el caso de las nanopartículas se añadieron dos columnas indicando la cantidad en ml de solución y en gramos totales de cobre.

Tabla 2.1. Nomenclatura nominal de los compuestos.

No.	Muestra	PLA (g)	Nanopartículas		PEBAX (g)	TOTAL (g)
			NPCu (ml)	NPCu (g)		
1	PLA-Pr	60	0.00	0	0	60
2	PLA-P5	57	0.00	0	3	60
3	PLA-N0.05	59.97	8.50	0.03	0	60
4	PLA-N0.1	59.94	17.00	0.06	0	60
5	PLA-N0.05P5	56.97	8.50	0.03	3	60
6	PLA-N0.1P5	56.94	17.00	0.06	3	60
7	PLA-P5N0.05	56.97	8.50	0.03	3	60

La Tabla 2.2 incluye el nombre de la muestra se presenta de la siguiente forma, PLA-carácter, donde los caracteres designados son, Pr, Ni y P5. El significado de Pr es por procesado, así que PLA-Pr es para el PLA procesado por el mezclador; Ni es para el %peso del contenido de cobre; P5 es la adición del 5 %peso de PEBAX al PLA (PLA-P5). Los materiales 5 y 6 fueron nombrados PLA-NiP5, en los cuales se incorporaron las NPCu al PLA y durante el mezclado se incorporó el PEBAX. La muestra No. 7 es el compuesto preparado en diferente orden de adición. Cabe mencionar que el contenido actual de Cu es el determinado la técnica de plasma-inductivamente-acoplado/espectrometría-de-masas (ICP-MS).

Tabla 2.2. La notación de muestra de acuerdo contenido real de cobre.

Nomenclatura	Contenido nominal de PLA (%peso)	Contenido nominal de Cu (%peso)	Contenido real de PLA (%peso)	Contenido real de Cu (%peso)
PLA-Pr	100	0	100	0
PEBAX	0	0	0	0
PLA-P5	95	0	95	0
PLA-N0.044	99.95	0.05	99.956	0.044
PLA-N0.082	99.90	0.1	99.918	0.082
PLA-N0.043P5	94.95	0.05	94.957	0.043
PLA-N0.074	94.90	0.1	94.926	0.074
PLA-P5N0.054	94.95	0.05	94.946	0.054

2.4. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

2.4.1. UV-vis

Los análisis de espectroscopía UV-vis fueron realizados en un espectrómetro GBC modelo Cintra 303 (Fig. 2.3) para confirmar que la síntesis fue completada correctamente. Las NPCu suspendidas fueron analizadas por un escaneo continuo de los 200 a los 800 nm dentro de una celda de cuarzo 24 horas después de la síntesis. El solvente utilizado fue agua destilada. La región de interés, de los 400 a los 800 nm, se despliega en las gráficas subsecuentes.



Figura 2.3. Espectrofotómetro UV-vis GBC modelo Cintra 303.

2.4.2. DLS

Los análisis de dispersión de luz dinámica (DLS) fueron llevados a cabo en un equipo Malvern Zetasizer Nano (Fig. 2.4) en cubetas de vidrio. Este análisis se hizo con la finalidad de determinar el diámetro hidrodinámico de las nanopartículas. El análisis fue realizado sobre la suspensión acuosa de nanopartículas.



Figura 2.4. Equipo de DLS Malvern Zetasizer Nano.

2.4.3. Plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masas (ICP-MS)

Se digirieron muestras de nanocompuestos entre 3.3 y 3.45 mg en una solución ácido-nítrico/acido-clorhídrico concentrados (agua regia, 4 ml, 1:1) a 120 °C toda la noche, y posteriormente se pusieron a secar completamente a la misma temperatura. El polvo fino obtenido después del secado fue disuelto en 2ml de una solución acuosa de ácido nítrico al 5% y almacenado hasta su análisis.

Los experimentos ICP-MS fueron llevados a cabo para medir el contenido actual de cobre en los nanocompuestos. Se desarrolló una curva de calibración con un coeficiente de correlación (r) de 0.999 para el Cu desde las 0 hasta las 2 ppm basada en el isótopo ^{63}Cu , se usaron soluciones estándar. Finalmente, las muestras fueron analizadas en un ICP-MS Agilent 7500ce (equipado con una cámara de cuarzo tipo Scott, lente Omega fuera del eje, un sistema de reacción de octopolo y un analizador de masa cuadropolo MS) (Fig. 2.5) produciendo resultados con una desviación estándar relativa menor que 1.69%.



Figura 2.5. ICP-MS Agilent 7500ce.

2.4.4. Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier con ATR (FTIR-ATR)

Para el análisis de infrarrojo se analizaron de 2-5 pellets de cada material compuestos, los cuales son el número de repeticiones por cada material. Las gráficas de dichas mediciones se promediaron con el programa Origin para elaborar los espectros promedios. Los espectros de infrarrojo fueron colectados usando un equipo Thermo Scientific Nicolet iS10 FTIR (Figura 2.6) con ATR de diamante entre los 525 y 4000 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} .



Figura 2.6. Espectrofotometro Thermo Scientific Nicolet iS10 FTIR con ATR.

2.4.5. DSC Modulado

Las mediciones de la calorimetría diferencial de barrido modulado fueron elaboradas en un DSC Q200 TA, Figura 2.7. Las muestras de polímero y nanocompuesto (8.2-10.05 mg) fueron encapsuladas en bandejas de Tzero de aluminio y probadas bajo flujo de nitrógeno de 50 ml/min. Las muestras fueron calentadas desde los 30 hasta los 190°C a 20°C/min. y se mantuvieron a 190°C durante 3 minutos para borrar el historial térmico y fundir completamente el PLA. Después de eso, las muestras fueron enfriadas hasta los 30°C, y finalmente recalentadas hasta los 190° a una velocidad de 3°C/min, y una amplitud de modulación y periodo de ± 0.5 y 60s respectivamente. El MDSC divide el flujo total de calor en los componentes reversibles (termodinámicos) y no reversible (cinético) separando eventos que se superponen en un termógrafo convencional. Los resultados fueron grabados a partir del segundo calentamiento a las condiciones de amplitud de modulación y periodo anteriormente mencionadas.

El porcentaje de cristalinidad (X_{cr} , %) de las muestras fue determinado a partir de los resultados usando la ecuación 2.1 [88]:

$$X_{cr} \% = \frac{1}{\varphi} \left[\frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^o} \right] \times 100 \quad (2.1)$$

Donde ΔH_m , es la entalpía de fusión, ΔH_m^o es la entalpía de fusión perfectamente cristalina del PLA (93 J/g) [41], ΔH_{cc} es la entalpía de cristalización en frío, y φ es el contenido de PLA en %peso.

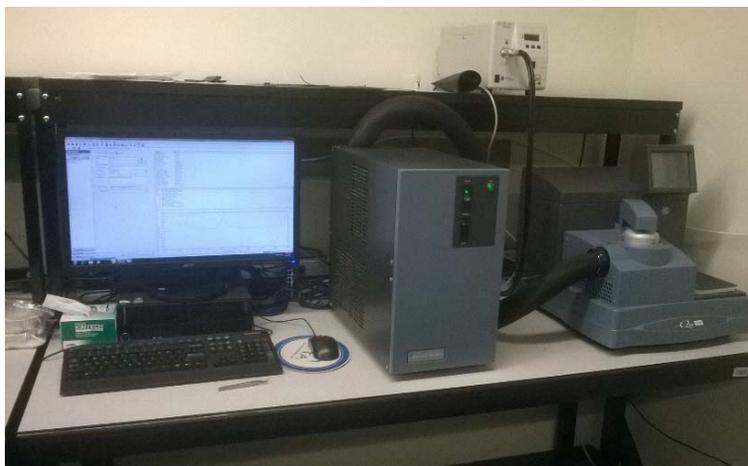


Figura 2.7. Calorímetro diferencial de barrido DSC Q200 TA con modo modulado.

2.4.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

Los experimentos TGA fueron efectuados en un TGA Q50 para examinar la estabilidad de las muestras. La masa de las muestras varió desde los 10 hasta los 21 mg. Los experimentos fueron realizados bajo atmosfera de nitrógeno a un flujo de gas de equilibrio de 40 ml/min y gas de la zona de la muestra de 60 ml/min, a una velocidad de calentamiento de calentamiento de 20 °C/min desde temperatura ambiente hasta los 800°C.



Figura 2.8. Equipo TGA Q50.

2.4.7. Moldeo de muestras

Se moldearon barras y minidisos en la prensa de calentamiento Carver Laboratory Press 2114 (Figura 2.9). Para esto, se calentó la prensa a 190 °C, posteriormente se colocó cada uno de los distintos materiales, se dejó que los materiales se fundieran durante 5-10 minutos, se ejerció presión y liberación en pequeños lapsos de tiempo durante 5 veces a 5 toneladas métricas, posteriormente se mantuvo a presión constante de 10 toneladas métricas por 5 minutos, una vez transcurrido ese lapso de tiempo, los moldes se enfriaron con agua hasta alcanzar una temperatura de 30 °C (aproximadamente 15 minutos).



Figura 2.9. Prensa de calentamiento Carver, en la que fueron moldeados los minidisos para SEM y rectángulos para DMA.

2.4.8. Análisis dinámico-mecánico (DMA)

Se elaboraron probetas rectangulares cuyas medidas de análisis fueron $17.59(\pm 0.05)\text{mm} \times 10.86(\pm 0.02)\text{mm} \times 1.21(\pm 0.02)\text{mm}$ (largo*ancho*espesor). Los análisis fueron hechos para viga voladiza única (single cantiléver). Las condiciones de operación fueron las siguientes: frecuencia de 1 Hz, velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ y rango de temperatura de 30 a 130°C . De 2-3 repeticiones fueron promediadas para la elaboración de las gráficas. Todos los experimentos fueron hechos en un equipo DMA Q800 TA, Figura 2.10.



Figura 2.10. DMA Q800 TA.

2.4.9. Pruebas tensiles

Se moldearon 10 probetas (10 repeticiones) para cada formulación con forma de pesa tipo V (norma ASTM D-638). Las medidas del área perpendicular (A_0) del espécimen son

$1.70(\pm 0.09) \times 3.15(\pm 0.04) \text{ mm}^2$. La velocidad del ensayo fue a 5mm/min. Las probetas fueron analizadas en un sistema de prueba Z5, Figura 2.11. Finalmente se obtuvieron las gráficas de esfuerzo contra deformación y las gráficas de barras de las principales propiedades.



Figura 2.11. Máquina de prueba Z5.

2.4.10. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

Se prepararon minidisks de 25mm*1mm de diámetro*espesor. Posteriormente se seccionaron los minidisks en 6 partes. Después se cortaron las muestras con el micrótopo sin nitrógeno ya que la T_g del °PLA es mayor a 60 °C.

El gravado de las muestras de PLA se hizo con ácido fórmico concentrado $\geq 95\%$. El ácido fórmico se ha utilizado para disolver el PEBAX de manera selectiva, por lo cual fue utilizado en este proyecto. Las muestras se colocaron dentro de viales con 10 ml de ácido fórmico, se dejaron por 4 horas a temperatura ambiente (22-24 °C). Después, se removieron las muestras de sus recipientes y se lavaron con 10-15 ml de agua. Finalmente, las muestras se colocaron

en una estufa de vacío a 50 °C por 10 horas para remover el agua y el ácido fórmico restante. Esta sección de preparación fue llevada a cabo en la campana de extracción con el equipo de protección adecuado para el manejo de ácido fórmico: lentes de seguridad, careta, doble protección de guantes, látex y neopreno, bata de laboratorio y mandil resistente a químicos. Una vez secas las muestras, se les dio un recubrimiento de oro a 3 ciclos y posteriormente se tomaron las imágenes en un microscopio de barrido electrónico Hitachi de presión variable S3400N (Figura 2.12). Las imágenes fueron procesadas con el software Gwyddion usando un número mínimo de 185 nanopartículas y un mínimo de 633 huecos.



Figura 2.12. Microscopio de barrido electrónico Hitachi de presión variable S3400N.

3. RESULTADOS

3.1. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS) Y DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA (DLS)

Las nanopartículas metálicas exhiben un pico característico de absorción debido a la resonancia del plasmón superficial (RPS) [27, 41]. La absorción de las bandas RPS son características del tipo de material, y son sensibles a la forma y tamaño de las nanoestructuras [42]. Particularmente, la banda de absorción de las nanopartículas esféricas de cobre se encuentra en la longitud de 560-590 nm, en el espectro visible [27, 29, 41, 43, 44].

Las nanopartículas de cobre que fueron sintetizadas en el proyecto (Figura 3.1) exhiben un pico de absorbancia alrededor de los 581 nm. Está claro que son nanoesferas de cobre ya que otras estructuras del cobre tales como nanocables de cobre [89], las nanopartículas de óxido de cobre [89] y los complejos Cu-recubrimiento [41, 90, 91] presentan RPS entre 270-300 nm. En la figura se presentan dos muestras y la curva promedio.

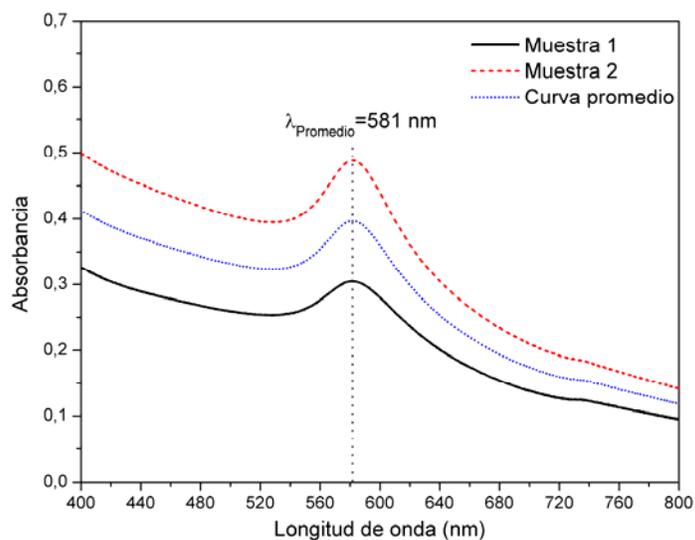


Figura 3.1. Espectro de absorción UV-Vis de las NPCu dispersas en agua. La curva promedio es el resultado de 2 muestras diferentes.

A través de la técnica de dispersión de luz dinámica se obtuvo el diámetro promedio de las nanopartículas, este fue de aproximadamente 68 nm como se observa en la figura 3.2. El valor está en concordancia con la técnica de UV-vis donde se mencionan diámetros menores a los 100 nm y también con el trabajo realizado por Wu y Hatamie [27, 43].

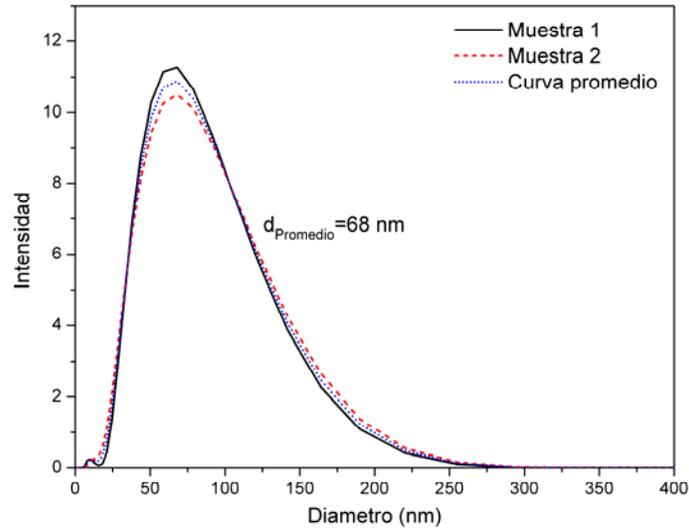


Figura 3.2. Diagrama DLS de las nanopartículas de cobre en el cual se muestra el diámetro promedio. La curva promedio es el resultado de 2 muestras diferentes.

3.2. PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE/ESPECTROMETRÍA DE MASAS (ICP-MS)

Los resultados obtenidos por el ICP-MS son en ppm del metal analizado (Cu) por lo cual la Figura 3.3 muestra el diagrama para la obtención del porcentaje real de cobre a través de la siguiente serie de ecuaciones (del 3.1 al 3.4), las cuales están relacionadas al diagrama.

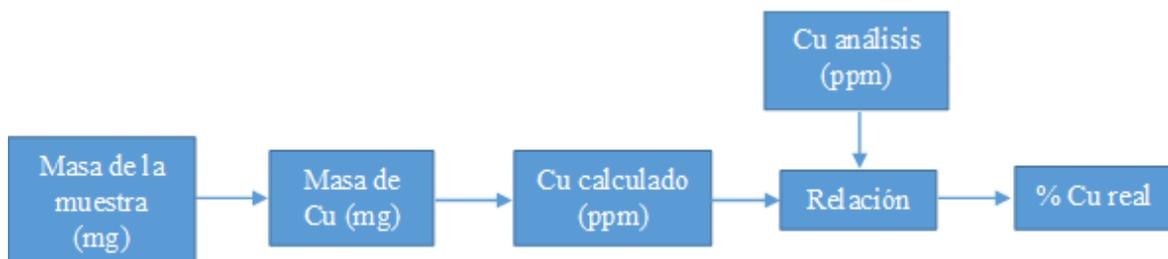


Figura 3.3. Proceso de cálculo del % de Cu real.

Ecuaciones para el cálculo del % de Cu real.

$$masa\ de\ Cu\ (mg) = \frac{[masa\ de\ la\ muestra\ (mg)] \times [\% \ de\ Cu]}{[100\%]} \quad (3.1)$$

$$Cu\ calculado\ (ppm) = \frac{[masa\ Cu\ (mg)] \times 1000}{vol.\ solvente\ (ml)} \quad (3.2)$$

$$relación = \left(\frac{Cu\ calculado\ (ppm)}{Cu\ analisis\ (ppm)} \right) \quad (3.3)$$

$$\% \ Cu\ real = \left(\frac{\% \ de\ Cu}{relacion} \right) \quad (3.4)$$

La cantidad de cobre exacta de todos los nanocompuestos fue obtenida por el ICP-MS. Esta técnica es bien conocida por su selectividad y exactitud en la determinación de metales en bajas concentraciones (ppm). Los nanocompuestos preparados con el primer orden de mezclado perdieron cierta cantidad de cobre (~12% de pérdida) comparado con la composición nominal (Tabla 3.1). Esta pérdida incrementa con el contenido de cobre hasta un máximo de 26%. La muestra preparada por el segundo orden de mezclado (PLA-P5N0.054) no perdió cobre. Los contenidos de cobre real están disponibles en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Datos relacionados al % de Cu real.

No.	Nomenclatura inicial	% Cu nominal	Masa de la muestra (mg)	Masa de Cu (mg)	Cu calculado (ppm)	Cu análisis (ppm)	Relación	% Cu real
1	Referencia	0	0	0	0	0.004067	----	----
2	PLA-N0.05	0.05	3.45	0.00172	0.8625	0.7701	1.1259	0.044
3	PLA-N0.1	0.1	3.45	0.00345	1.725	1.42	1.2183	0.082
4	PLA-N0.05P5	0.05	3.3	0.00165	0.825	0.7085	1.1712	0.043
5	PLA-N0.1P5	0.1	3.4	0.0034	1.7	1.266	1.3471	0.074
6	PLA-P5N0.05	0.05	3.33	0.00167	0.834	0.8975	0.933	0.054

Los nombres de los compuestos obtenidos fueron cambiados sustituyendo el porcentaje de cobre nominal o supuesto por el porcentaje de cobre real como es mencionado en la Tabla 2.2 de la sección 2.3.

Hasta el momento, la técnica de ICP-MS solo se ha empleado para la determinación de cantidades de nanopartículas naturales, nanopartículas de ingeniería (metálicas, óxidos metálicos y puntos cuánticos) en soluciones [101, 102], no en nanocompuestos poliméricos. Lo único necesario para la obtención de la cantidad de material por este instrumento era que las nanopartículas fueran (1) nanopartículas de elementos detectables por ICP-MS de acuerdo a la Figura 1.9, (2) debían estar disueltas en el ácido y (3) tener una concentración menor a 10 ppm que es el máximo nivel de detección confiable del equipo. El punto número 2 se comprobó haciendo análisis previos de las nanopartículas en solución en ICP-MS. Estas fueron sometidas al mismo tratamiento mencionado en el procedimiento de ICP-MS para los nanocompuestos. Esos resultados no se muestran aquí, ya que no eran parte de la investigación. Para el punto número 3, determinamos que la concentración de nanopartículas de la solución final para ICP-MS fuera menor a 10 ppm (teóricos) y que la masa requerida de nanocompuesto fuera de 20 mg.

3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

De las imágenes SEM (Fig. 3.4), observamos que sobre la superficie del compuesto PLA-N0.043P5 se encuentran nanoesferas distribuidas cuyos diámetros varían desde los 33 hasta los 148 nm con un diámetro promedio de 81 ± 20 nm (Fig. 3.5). Los diámetros de nanopartículas de la muestra en la Fig. 3.5 fueron obtenidos de imágenes SEM a x8k, x10k, x18k y x30k. El diámetro promedio de nanopartículas determinado por SEM fue ligeramente mayor que el obtenido por el DLS de las partículas suspendidas.

De esto concluimos que las nanopartículas de cobre fueron bien dispersadas y no se aglomeraron de manera significativa en los compuestos.



Figura 3.4. Morfología del nanocompuesto PLA-N0.043P5. En la imagen obtenida por SEM se observan nanopartículas distribuidas sobre la superficie.

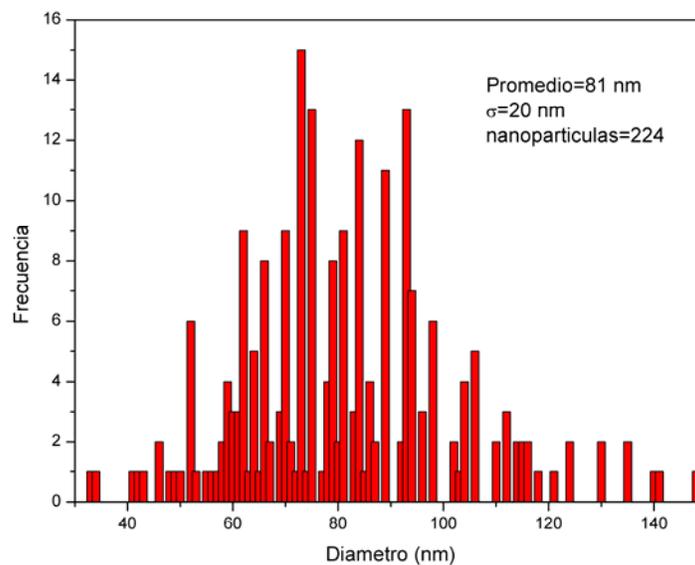


Figura 3.5. Distribución de diámetro promedio de nanopartículas obtenido de las imágenes SEM de PLA-N0.043P5.

La imagen SEM de PLA-P5N0.054 (Fig. 3.6) mostró nanoesferas con diámetros variando desde los 37 hasta los 113 nm con promedio de 68 ± 14 nm (Fig. 3.7). Los diámetros de nanopartículas fueron obtenidos de imágenes SEM a x10k, x16k y x27k.

En este caso, los diámetros determinados con el DLS y SEM son los mismos indicando mejor dispersión de nanopartículas con el segundo orden de mezclado.

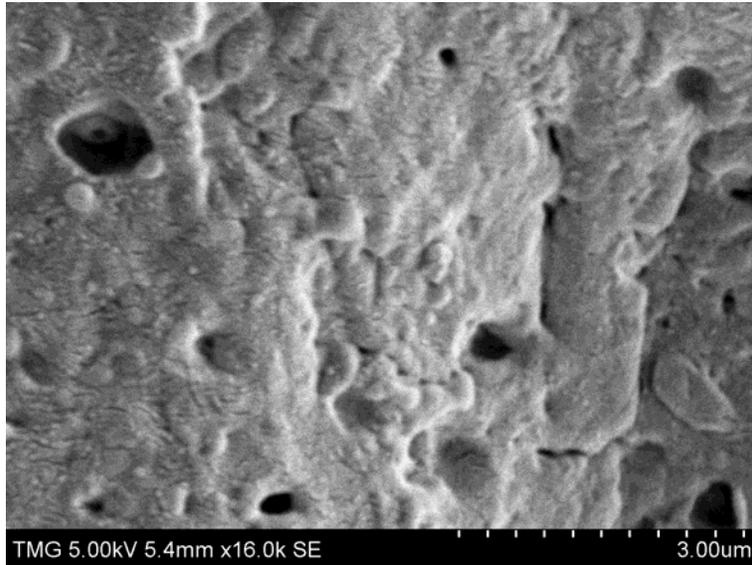


Figura 3.6. Morfología del nanocompuesto PLA-P5N0.054. En la imagen obtenida por SEM se observan nanopartículas distribuidas sobre la superficie.

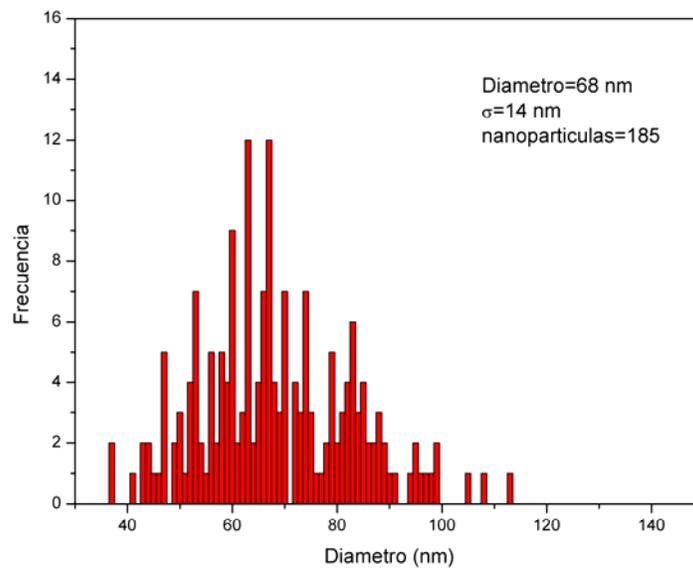


Figura 3.7. Distribución de diámetro promedio de nanopartículas obtenido de las imágenes SEM de PLA-P5N0.054.

El ácido fórmico es un solvente selectivo de PEBAX, se ha utilizado para disolver gotas de PEBAX de mezclas con PLA, midiendo el diámetro de los huecos dejados por ellas y así determinando la compatibilidad del PEBAX y PLA [41]. Se ha determinado que el PLA se hincha fuertemente al ser sumergido en ácido fórmico por 24 horas a 35 °C [92] pero existe poca información acerca de otros efectos sobre el PLA.

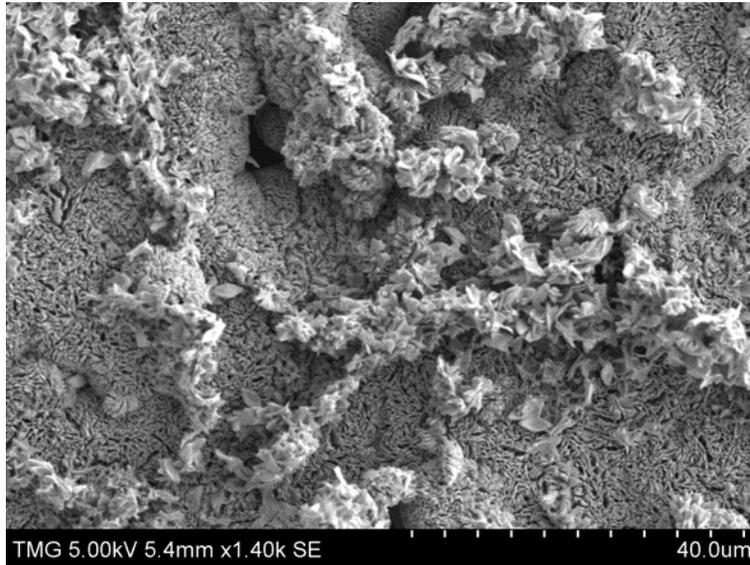


Figura 3.8. Imágenes SEM de PLA-Pr a 40 μm después del grabado con ácido fórmico.

Las Fig. 3.8 y 3.9 muestran al PLA-Pr sujeto al grabado con ácido fórmico durante 4 horas a 23 °C. El ácido fórmico afectó la superficie del PLA-Pr en diferentes niveles (Fig. 3.8), algunos fuertemente modificados, pero otros con pocas modificaciones (Fig. 3.9). En la Figura 3.8 se observan estructuras bien organizadas como lamelas, que fueron formadas por el mismo solvente. Sobre esta misma superficie se observan hojuelas de material. Los lavados con agua al final del grabado removieron el ácido fórmico y PLA amorfo, este material amorfo llegó a la superficie proveniente de otras áreas y cristalizó por la acción del ácido fórmico y quizá por el secado a 50 °C durante las 8 horas. La Figura 3.9 muestra el comienzo de la formación de cristales ya observados en la Figura 3.8. A pesar de que toda la muestra fue sumergida completamente en el ácido fórmico, este no tuvo el mismo efecto sobre toda la superficie.

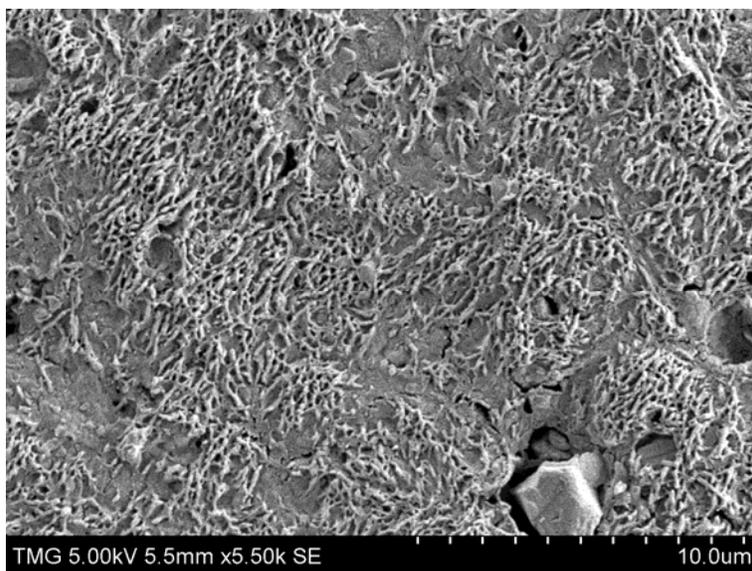


Figura 3.9. Imágenes SEM de PLA-Pr a 10 μm de diferentes materiales después del grabado con el ácido fórmico.

La mezcla PLA-P5 (PLA con 5 % peso de PEBAX) fue de igual manera modificada de forma irregular, en la Figura 3.10 se observa que hubo zonas con desprendimiento de material y zonas sin desprendimiento.

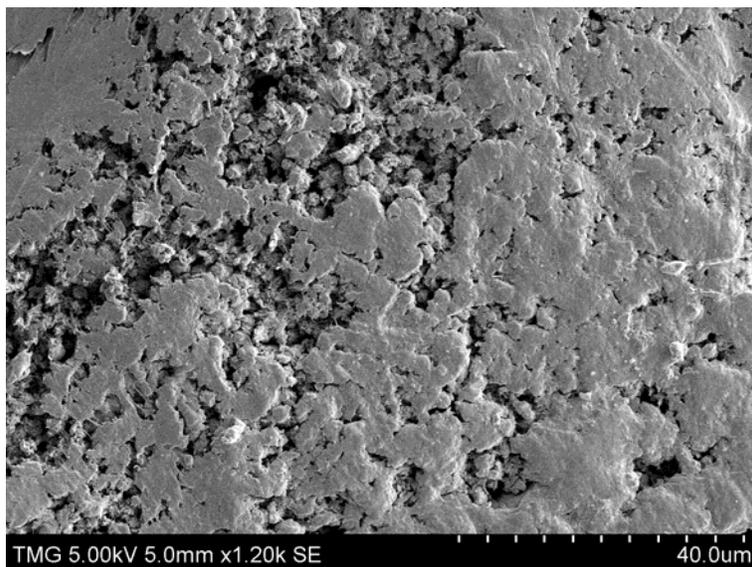


Figura 3.10. Imágenes SEM del PLA-P5 a 40 μm después del grabado con ácido fórmico.

En la Figura 3.11 se observa otra zona en la cual hubo remoción de PEBAX, donde hubo incluso la formación de canales por los cuales entro el ácido fórmico y formación de huecos. La pérdida de material es considerable en esa área. Podemos observar que la superficie de esta muestra es completamente diferente a la del PLA-Pr. Por la forma de los huecos se puede decir que el PLA y el PEBAX son materiales compatibles.

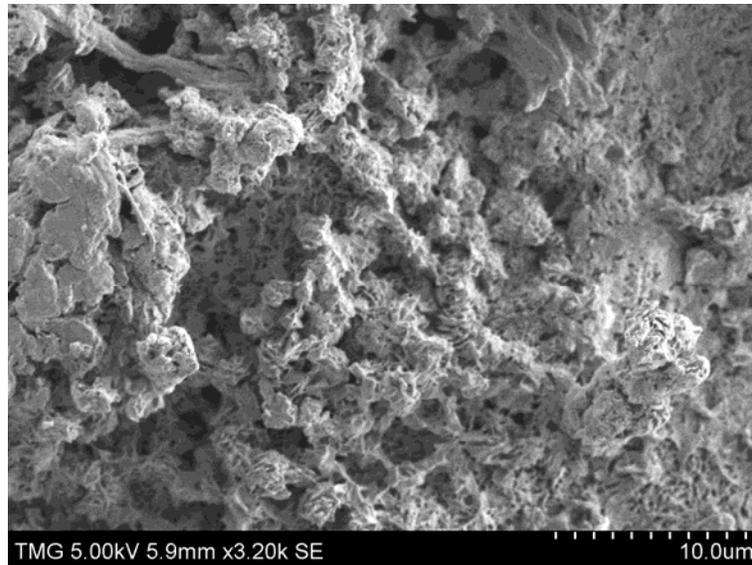


Figura 3.11. Imagenes SEM del PLA-P5a 10 μm de diferentes materiales despues del grabado con el acido formico.

La superficie de la muestra PLA-N0.043P5 se observa en las Fig. 3.12 y 3.13. De igual manera, hubo areas que no fueron afectadas por el acido formico. En aquellas areas afectadas, hubo formación de canales, formación de huecos y de cristales. La distribución de huecos se muestra en la Fig. 3.16, el diametro promedio es de 548 ± 324 nm, se midieron 633 huecos. La forma de los huecos indica que existe compatibilidad entre el PLA y el PEBAX.

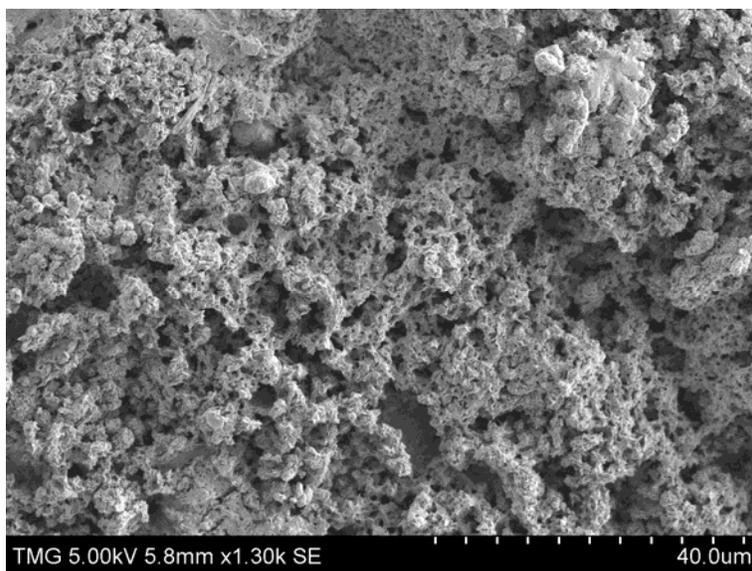


Figura 3.12. Imágenes SEM del PLA-N0.043P5 a 40 μm después del grabado con ácido fórmico.

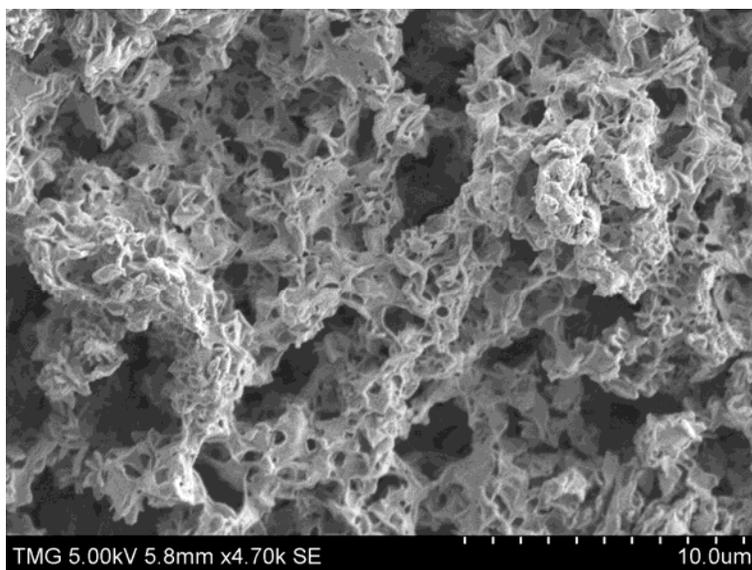


Figura 3.13. Imagenes SEM del PLA-N0.043P5a 10 μm despues del grabado con el acido formico.

La muestra PLA-P5N0.054 presenta huecos de tamaño considerable de alrededor de 8 μm y huecos pequeños de hasta los cientos de nanómetros, ambos con forma de gota, Figura 3.14. Estos huecos fueron ocupados por el PEBAX antes del grabado con ácido fórmico. El diámetro promedio de los huecos, Figura 3.17, es de 902 ± 1321 nm. En la Figura 3.15, se

observan cristales que fueron formados por el PLA amorfo por el proceso mencionado anteriormente.

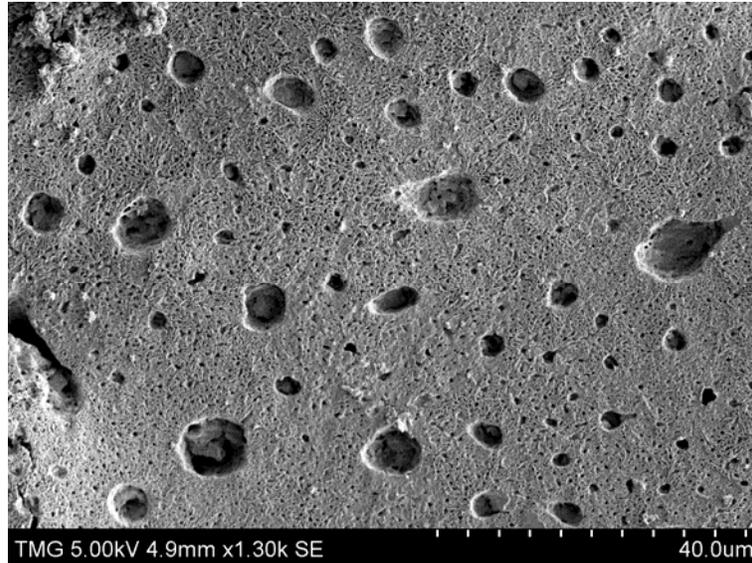


Figura 3.14. Imágenes SEM del PLA-P50.054 a 40 μm después del grabado con ácido fórmico.

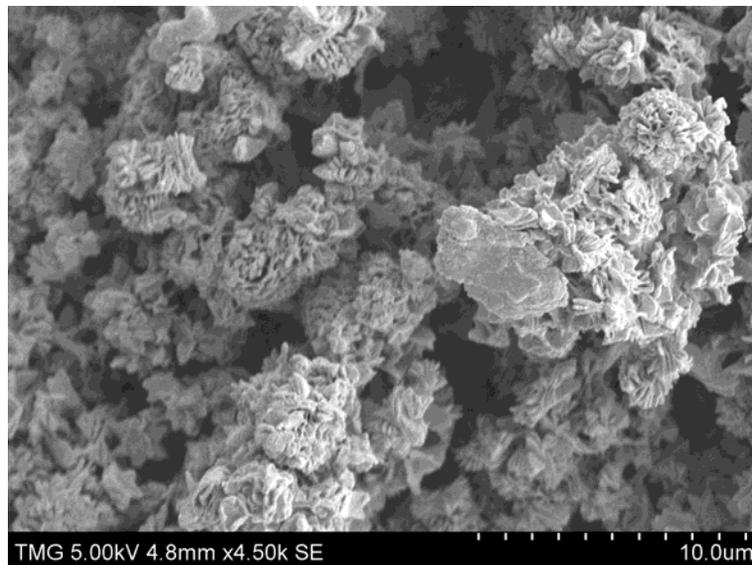


Figura 3.15. Imágenes SEM del PLA-P50.054 a 10 μm después del grabado con ácido fórmico.

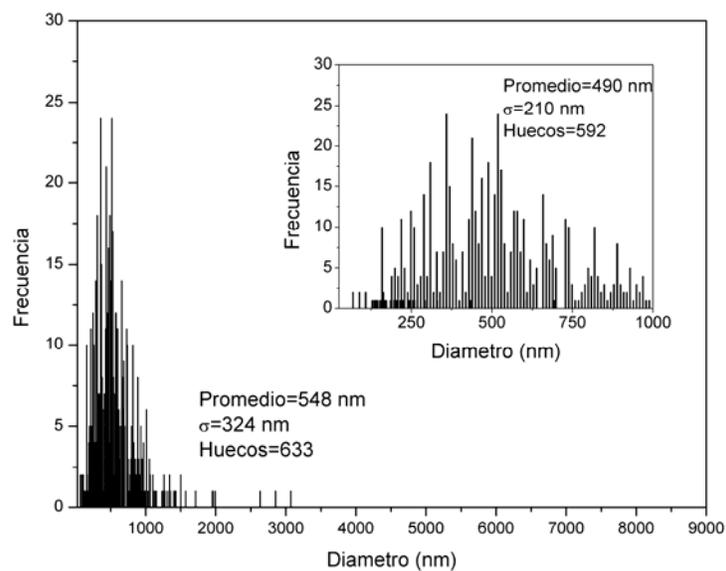


Figura 3.16. Distribución de diametro de huecos del PLA-N0.043P5.

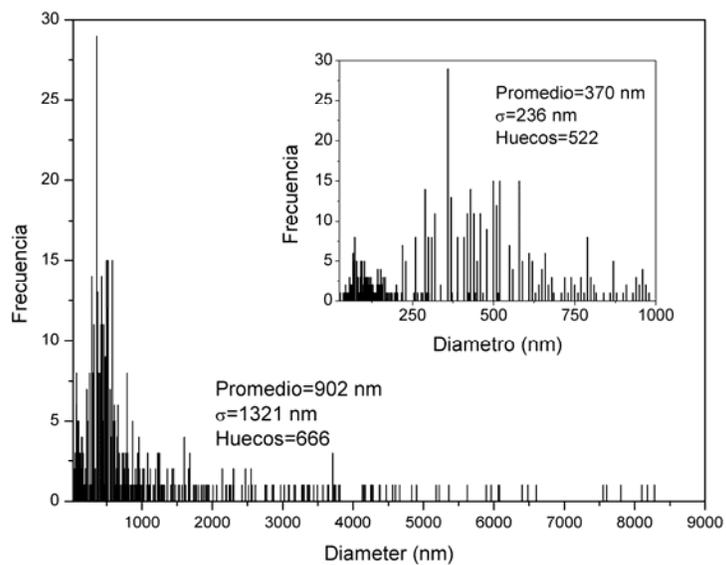


Figura 3.17. Distribución de diametro de huecos del PLA-P5N0.054.

3.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO DE TRANSFORMADA DE FOURIER CON REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)

El poli (ácido láctico) ha sido estudiado anteriormente por espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier identificando las bandas ya catalogadas con sus respectivos modos de vibración de los grupos químicos. Dentro de las vibraciones fundamentales (4000-2500 cm^{-1}), se encuentran las bandas asignadas al OH a 3501 cm^{-1} , vibración de tensión asimétrica y simétrica del CH₃ a 2996 y 2945 cm^{-1} . En la región de las bandas principales (2000-1500 cm^{-1}) se encuentra la vibración de tensión de C=O, ubicada a 1747 cm^{-1} . En la región de la huella digital ($\leq 1500 \text{ cm}^{-1}$), se encuentra la vibración de deformación asimétrica y simétrica del CH₃ a 1452 y 1381 cm^{-1} , los modos de deformación CH a 1306 cm^{-1} . La vibración de tensión simétrica del C-O-C del grupo éster a 1080 cm^{-1} . Las vibraciones helicoidales de cadena base junto con los modos de balance se encuentran a 956 cm^{-1} . Las fases cristalinas y amorfas del PLA aparecen a 867 y 755 cm^{-1} [93]. En la tabla A1 y Figura 3.18 se encuentra esta información junto con otros movimientos que presenta esta estructura.

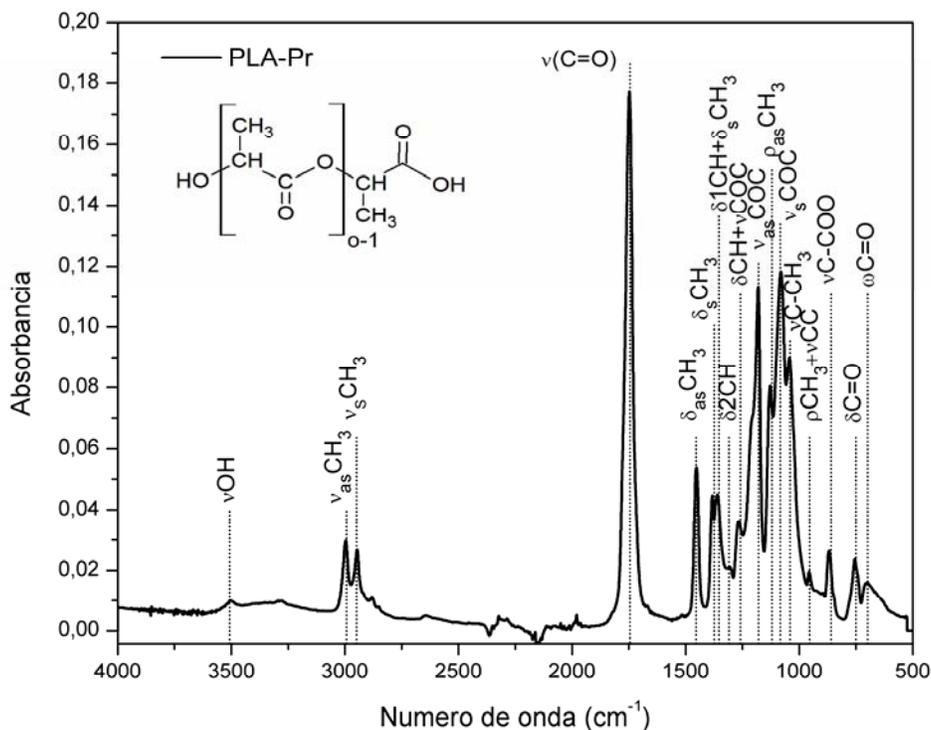


Figura 3.18. Espectro Infrarrojo del PLA-Pr.

El PEBAX presenta las siguientes vibraciones dentro de la zona clasificada como fundamentales (4000-2500 cm^{-1}): vibraciones de tensión NH de la banda de amida AII a 3283 cm^{-1} , sobretono de la banda de amida AII a 3083 cm^{-1} , las vibraciones de tensión CH asimétrica y simétrica a 2940-2920 y 2860-2803 respectivamente. En la región de las bandas principales se encuentra la vibración de tensión C=O del éster a 1735, la vibración de tensión C=O de la banda de amida AI de la poli (amida) a 1637 y la vibración de deformación N-H de la banda de amida AII de la poli (amida) a 1555 cm^{-1} . En la región de la huella digital encuentran las vibraciones de deformación asimétrica y simétrica CH_2 entre los 1491-1468 y 1446-1371 cm^{-1} , las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del COC entre 1250-1177 y 1108-996 cm^{-1} , vibraciones de flexión de balanceo -C-C- para los $(\text{CH}_2)_n$ para $n>3$, y la vibración de flexión de cabeceo N-H [58, 94]. Los datos mencionados se encuentran en la tabla A1 y en la Figura 3.19.

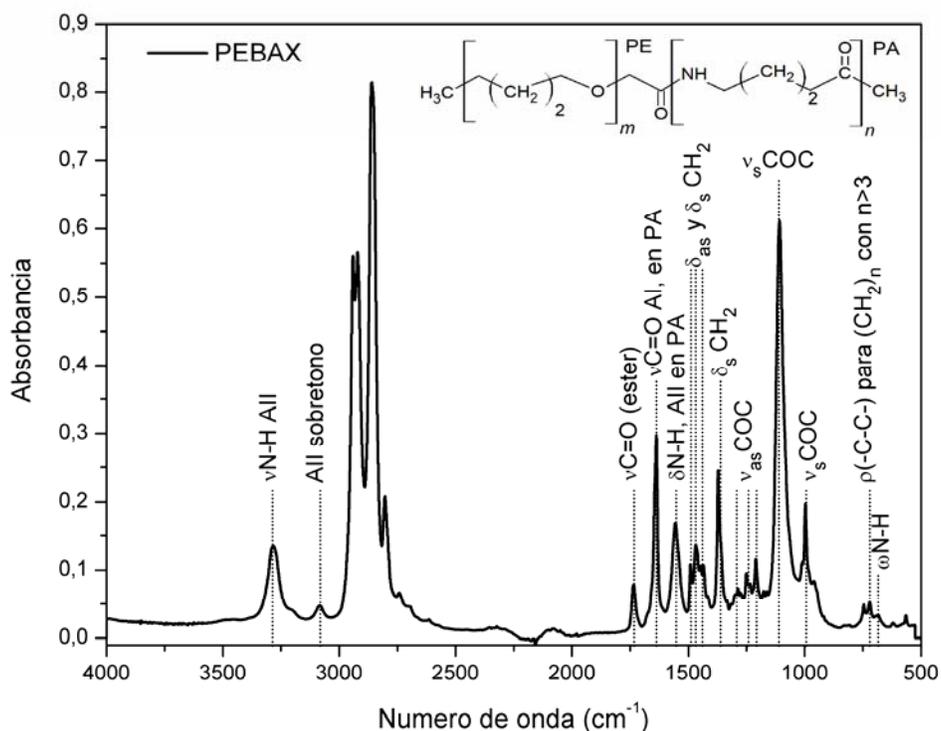


Figura 3.19. Espectro Infrarrojo del PEBAX.

En las Tablas 3.2 y 3.3 en la parte inferior, se presentan los picos seleccionados que exhiben desplazamientos de las muestras y compuestos relacionados a aquellos en las resinas puras. Primeramente, consideramos el desplazamiento de los picos en los compuestos de PLA (sin PEBAX) comparados con el PLA-Pr (Tabla 3.2 y Figura 3.20). A bajo contenido, 0.044 % peso, las nanopartículas provocan un desplazamiento azul variando desde los 2 y 3 cm^{-1} y desplazamiento rojo variando desde -3 hasta -8 cm^{-1} . El PLA tiene un par donante de electrones en los átomos oxígeno del carbonilo a los cuales las nanopartículas metálicas son atraídas como aceptores. La interacción entre C=O y las nanopartículas producen un desplazamiento rojo de 8 cm^{-1} en $\delta\text{C}=\text{O}$ y un desplazamiento azul de 3 cm^{-1} en la vibración de estiramiento del C-COO ($\nu\text{C-COO}$). Esta interacción con el C=O también induce pequeños desplazamientos en los grupos CH_3 vecinos. Las vibraciones CH de los grupos CH_3 exhiben desplazamientos azules de 2 cm^{-1} en estiramiento asimétrico (ν_{as}), deformación simétrica (δ_s , tijera) y balanceo (ρ_{as}).

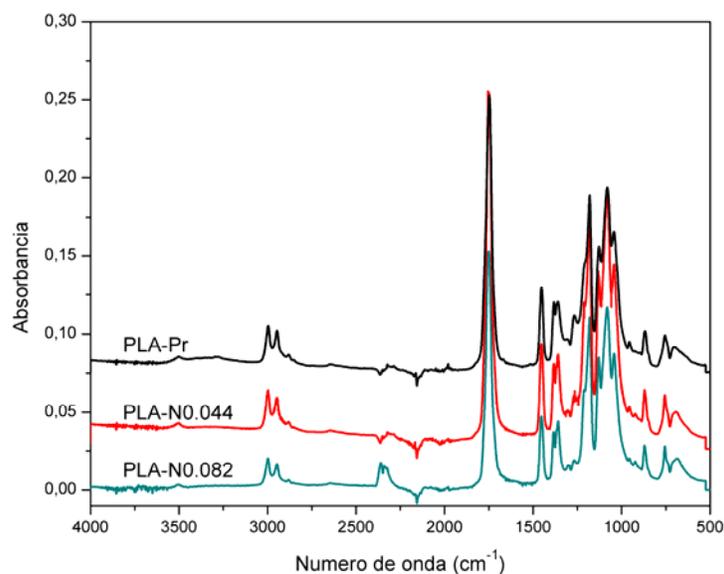


Figura 3.20. Comparación del PLA-Pr y los compuestos con nanopartículas de Cu. Las curvas fueron desplazadas verticalmente para mayor claridad.

Esencialmente, las vibraciones de la unidad repetitiva completa de PLA fueron afectadas por las nanopartículas de cobre (Fig. 3.21).

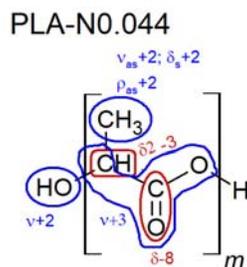


Figura 3.21. Desplazamiento de las vibraciones del PLA-N0.044.

La muestra PLA-N0.082 exhibió nuevos desplazamientos en el C=O, desplazamiento azul de 3 cm^{-1} en la vibración de estiramiento (ν) y desplazamientos rojos y de aleteo (ω) de 2 y 4 cm^{-1} , además del desplazamiento rojo de tijereteo (δ) de 7 cm^{-1} . Como podemos observar, una mayor densidad de cobre produjo nuevos desplazamientos, algo que no fue posible a baja concentración. Además, se produjo un nuevo desplazamiento en la vibración de estiramiento simétrico del CH ($\nu_s\text{CH}_3$), no solo los antes mencionados ($\nu_{as}\text{CH}_3$, $\delta_s\text{CH}_3$ and $\rho_{as}\text{CH}_3$). Las nanopartículas de cobre son compatibles con los grupos C=O del PLA y afecta la vibración de los grupos vecinos. El resumen de los desplazamientos de los grupos se encuentra en la Tabla 3.2 y se elaboró un diagrama con dichos desplazamientos en la Figura 3.22.

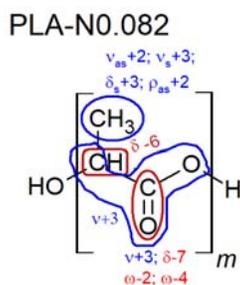


Figura 3.22. Desplazamiento de las vibraciones del PLA-N0.082.

Tabla 3.2. Análisis del desplazamiento de los picos en los compuestos en relación con el PLA.

PLA-Pr		PLA-N0.044	PLA-N0.082
Asignación	Numero de onda (cm ⁻¹)	Desplazamiento	
ν OH	3501	2	
ν_{as} CH ₃	2996	2	2
ν_s CH ₃	2945		2
ν (C=O)	1747		3
δ_s CH ₃	1381	2	3
δ 2CH	1306	-3	-6
ρ_{as} CH ₃	1127	2	2
ν C-COO	867	3	3
δ C=O	744	-8	-7
ω C=O	697		-2
ω C=O	681		-4

La Figura 3.23 muestra los nanocompuestos formados por el PLA y el PEBAX. Las curvas fueron desplazadas verticalmente para mayor claridad. Adicionalmente, la curva de PEBAX fue multiplicada por un factor de 1/3.1 para reducir la intensidad de los picos en relación con las otras muestras. Nótese que la intensidad de los picos en FTIR ATR depende de la penetración del láser.

Analizando la compatibilidad entre el PLA y el PEBAX es observable en los desplazamientos de los grupos resumidos en la Tabla 3.3. Al observar dichos picos, existen pequeños y grandes desplazamientos en ambos componentes, PLA y PEBAX. Al comenzar con los desplazamientos de las bandas del PLA, el C=O sufre un desplazamiento azul de 2 cm⁻¹ en la vibración de estiramiento (ν) y desplazamiento rojo de tijereteo (δ) de 8 cm⁻¹. Otras vibraciones de estiramiento ν COC y ν C-COO también son afectadas por la interacción con PEBAX. El PLA presenta deformación asimétrica (tijereteo) del CH₃ (δ_{as} CH₃), que no está presente en los nanocompuestos de PLA-Cu. El PEBAX muestra un gran desplazamiento azul de 15 cm⁻¹ en la vibración de estiramiento N-H de la banda de amida II (ν N-H AII),

desplazamiento azul de 4 cm^{-1} en la vibración de estiramiento C=O de la banda amida I ($\nu\text{C=O AI}$), y desplazamiento rojo de 9 cm^{-1} en la vibración de estiramiento simétrico CH del CH_2 , todos ellos en el bloque de Poliamida (PA). Así que, la más grande interacción se da en el bloque PA del PEBAX. Creemos que el N-H del PEBAX forma puentes de hidrogeno con el C=O del PLA y se generan interacciones dipolo-dipolo entre el C=O del PLA y el PEBAX. En la Figura 3.24 se observan los grupos principales del PLA-P5 que sufrieron desplazamientos azules y rojos.

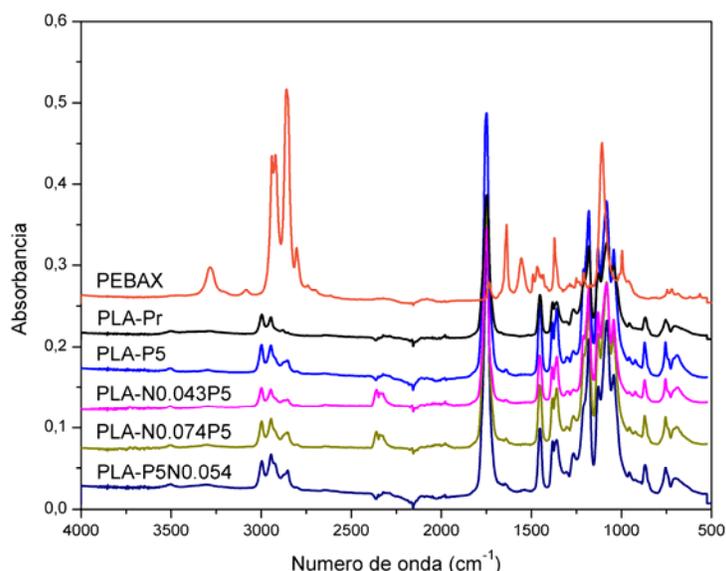


Figura 3.23. Comparación de las resinas puras con los compuestos que contienen nanopartículas de Cu y PEBAX.

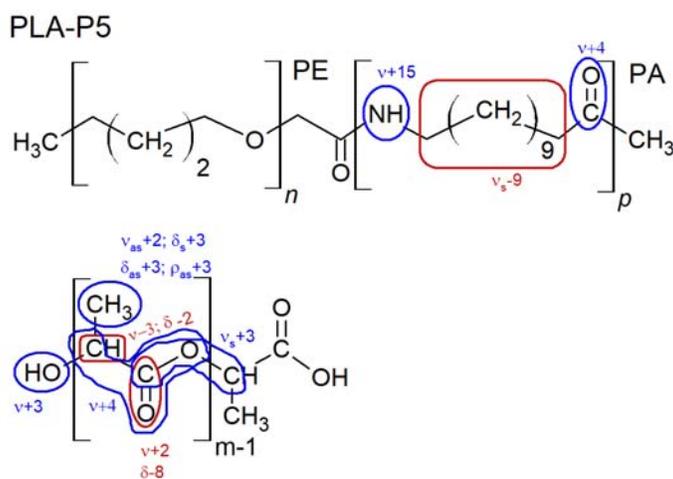


Figura 3.24. Desplazamiento de las vibraciones de los grupos del PLA-P5.

Tabla 3.3. Análisis del desplazamiento de los picos en compuestos y mezclas relacionados con las resinas puras.

PLA-Pr		PEBAX		PLA-P5	PLA-N0.043P5	PLA-N0.074P5	PLA-P5N0.05
Asignación	Numero de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Numero de onda (cm ⁻¹)	Desplazamiento			
vOH	3501			3			
		vN-H en AII	3283	15	11	17	23
v _{as} CH ₃	2996			2	2		
vCH	2881			-3	-6	-5	-6
		v _s CH ₂	2860	-9	-7	-6	-7
v(C=O)	1747			2	3		
		vC=O AI, en PA	1637	4	4	4	6
δ _{as} CH ₃	1452			3	2	2	
δ _s CH ₃	1381			3	3	2	
δ2CH	1306			-2	-7	-2	-2
ρ _{as} CH ₃	1127			3	2	2	
v _s COC	1080			3	3		
vC-COO	867			4	4	4	
δC=O	744			-8	-8	-7	
ωC=O	697					2	5

En el compuesto PLA-N0.043P5, las nanopartículas de cobre y el PEBAX tienen espacio suficiente para interactuar con el C=O del PLA. Se comprueba la interacción de las nanopartículas al observar un desplazamiento azul mayor (3 cm⁻¹) en la banda asociada a la vibración de estiramiento C=O y desplazamiento rojo de 6 cm⁻¹ del C-H del PLA. Estos mismos desplazamientos al ser mayor parecen indicar que el PEBAX está interactuando de cierta manera con el C=O y afectando al CH. Al analizar los desplazamientos ahora en el PEBAX, encontramos que la vibración de estiramiento N-H, y la vibración de estiramiento simétrico CH del CH₂ (vCH₂) tienen un valor menor que los de asociados a estos mismos grupos en la mezcla binaria PLA-PEBAX indicando una menor interacción entre este grupo y el C=O del PLA. Las nanopartículas de cobre se adhieren a los grupos C=O impidiendo en

cierta medida la interacción con el N-H del PEBAX. El diagrama del desplazamiento de los números de onda de los grupos del compuesto PLA-N0.043P5 se encuentran en la Figura 3.25.

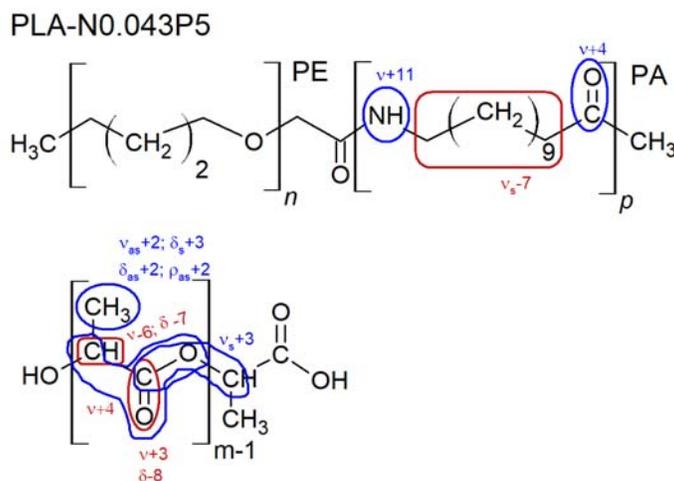


Figura 3.25. Desplazamiento de las vibraciones de los grupos del PLA-N0.043P5.

El compuesto PLA-N0.074P5 presenta interacción entre el PLA y las nanopartículas y el PLA y el PEBAX, lo cual lo podemos comprobar por el incremento en el desplazamiento azul de las vibraciones de estiramiento CH (ν_{CH}) del PLA y N-H del PEBAX en comparación a ambas mezclas binarias (PLA-N0.044 y PLA-P5). La interacción entre el PLA y el PEBAX se ve reducida ya que el valor del desplazamiento del $\nu_{C=O}$ desaparece y el desplazamiento ν_{CH_2} también disminuye. Por el contrario, las nanopartículas de cobre tienen una mayor interacción con el N-H del PEBAX provocando un incremento en su vibración de estiramiento. Cabe mencionar que en este nanocompuesto existe una mayor cantidad de nanopartículas y quizá el grupo C=O del PLA se satura con ellas, por lo cual estas se ven atraídas por el NH del PEBAX. Además que quizá existen otros grupos C=O a lo largo de la molécula donde se comparten esa interacción entre el C=O del PLA y el N-H del PEBAX debido al valor positivo del aleteo C=O ($\omega_{C=O}$), resultando en algo como PLA-C=O...Cu...H-N-PEBAX. En la Figura 3.26 se encuentran los desplazamientos del nanocompuesto PLA-0.074P5.

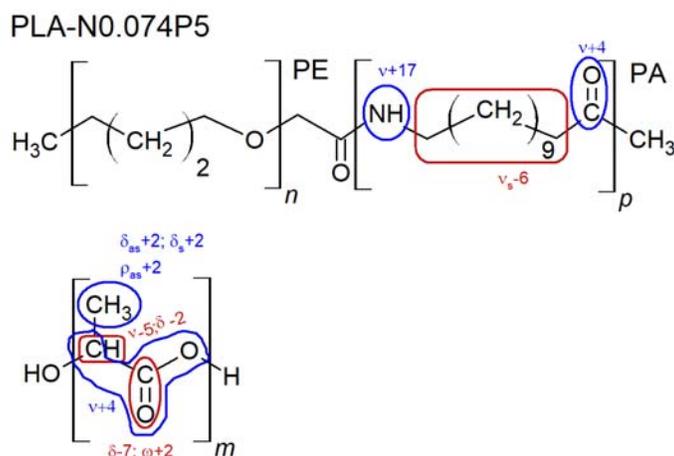


Figura 3.26. Desplazamiento de las vibraciones de los grupos del PLA-N0.074P5.

La muestra llamada PLA-P5N0.054, que fue procesada en diferente orden de mezclado, tuvo desplazamientos diferentes en sus bandas a la muestra PLA-N0.043P5. El grupo NH del PEBAX se vio afectado de manera muy remarcable, presento un desplazamiento azul de 23 cm^{-1} en su vibración de estiramiento, y el valor de desplazamiento azul que permanecía constante del C=O incremento a 6 cm^{-1} . Hay que recordar que para esta mezcla ya se tenía preparada la mezcla PLA-PEBAX, por lo cual, al añadir las nanopartículas, estas se vieron altamente atraídas por estos dos grupos en la poliamida del PEBAX. El diagrama de los desplazamientos en las moléculas de PLA y PEBAX se encuentran en la Figura 3.27.

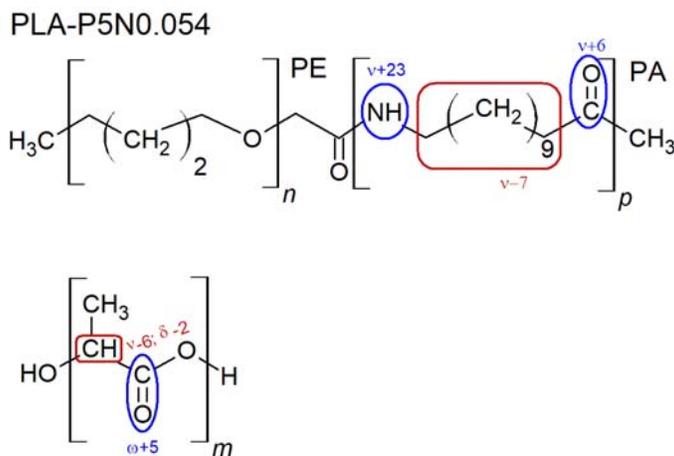


Figura 3.27. Desplazamiento de las vibraciones de los grupos del PLA-P5N0.054.

De las figuras 3.20 y 3.23 podemos ver dos picos en el espectro de PLA-N0.082, PLAN0.043P5, y PLA-N0.074P5 a 2360 y 2340 cm^{-1} (Tabla A1), los cuales son característicos de CO y CO₂ [95, 96]. El Poli (ácido láctico) es bien conocido que se degrada y forma gases CO y CO₂ a altas temperaturas ~ 200 °C en presencia de oxígeno [97]. El mezclado en la Brabender fue llevado a cabo en aire a temperatura nominal de 180 °C con el potencial de generar calor viscoso resultando en temperaturas mayores de fusión. Es probable que estas condiciones provoquen la producción de algo de CO y CO₂, por lo cual asumimos que estos picos a 2360 y 2340 cm^{-1} están relacionados a estos gases adsorbidos a las nanopartículas de Cu [95, 96].

3.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

En la Figura 3.28 y 3.29 se muestra el análisis termogravimétrico del PLA puro y los nanocompuestos de PLA-cobre. El PLA puro procesado comenzó a perder peso a los 345°C, con un pico de temperatura de pérdida de masa de 383 °C. El PLA con baja concentración de nanopartículas comenzó a perder peso a los 350°C y tuvo una estabilidad mayor que el PLA puro, presentando el pico de temperatura de pérdida de masa a los 391 °C, teniendo una diferencia de 8 °C. El PLA-N0.082, por su parte comenzó a perder peso a los 344°C, y exhibió el máximo de pérdida de peso a los 386°C. Las nanopartículas mejoran la estabilidad del PLA, pero a medida que la concentración de nanopartículas incrementa, la estabilidad disminuye. Estudios mencionan que los metales y óxidos de metales en bajas concentraciones [20] disminuyen la estabilidad del PLA, sin embargo, en este caso sucede lo contrario. Al igual que con el Infrarrojo, a través de esta técnica se observa la interacción entre el PLA y las nanopartículas.

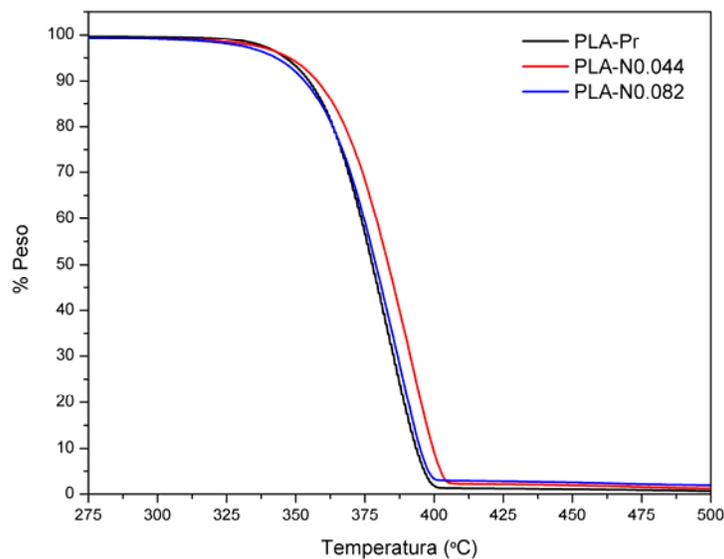


Figura 3.28. Análisis termogravimétrico de pérdida de peso del PLA puro y los nanocompuestos de PLA-cobre.

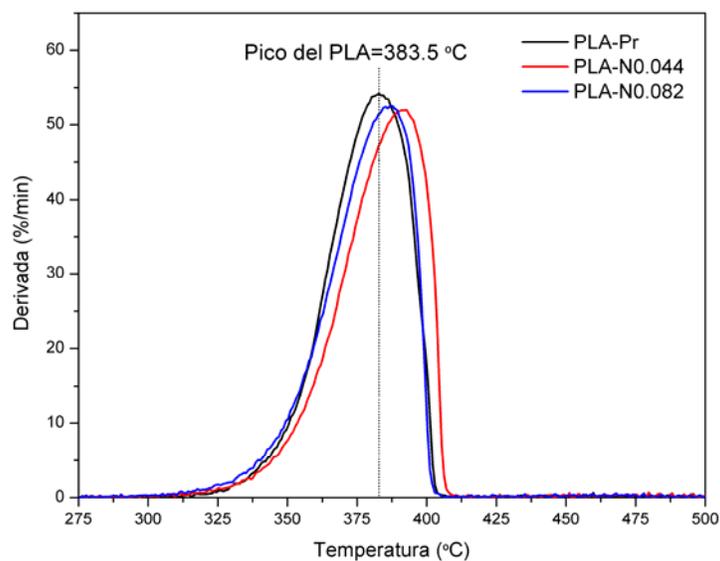


Figura 3.29. Análisis termogravimétrico de la relación de pérdida de peso o derivada del PLA puro y los nanocompuestos de PLA-cobre.

El nivel de interacción entre los dos polímeros puede ser evaluado usando la regla del mezclado simple en la ecuación 3.5 donde la pérdida de peso de la mezcla (W_{calc}) es calculada

de la pérdida de peso individual de los componentes (W_{PLA} y W_{PEBAX}) y su fracción peso (x_{PLA} y x_{PEBAX}).

$$W_{calc.} = x_{PLA}W_{PLA} + x_{PEBAX}W_{PEBAX} \quad (3.5)$$

Cuando no hay interacción entre los componentes, se espera que el comportamiento siga la Ecuación 3.5. En la Fig. 3.30 y 3.31, esta se representa por “PLA-P5 teórico”. Al comparar la curva teórica con la de los datos experimentales de la mezcla, observamos que la teoría predice un pico de temperatura más bajo en la razón de degradación (derivada) que la observada experimentalmente. De hecho, la predicción teórica está dominada por la muestra PLA-Pr debido a que la mezcla consiste solo del 5% peso de PEBAX. Los datos experimentales de la mezcla muestran un pico de temperatura más elevado (por 11°C) que el predicho por la teoría, esto indica que la interacción entre el PLA y el PEBAX resulta en una estabilidad mejorada, Fig. 3.31. Esta interacción es una comprobación a lo observado por FTIR-ATR.

En la Figura 3.31 se observan dos picos bien diferenciados. El pico a 375.7 °C es el relacionado a la degradación del poli éter, el cual se encuentra a baja temperatura [94]. A alta temperatura, 435.4 °C, se encuentra el pico relacionado con la degradación de la poliamida [58, 94].

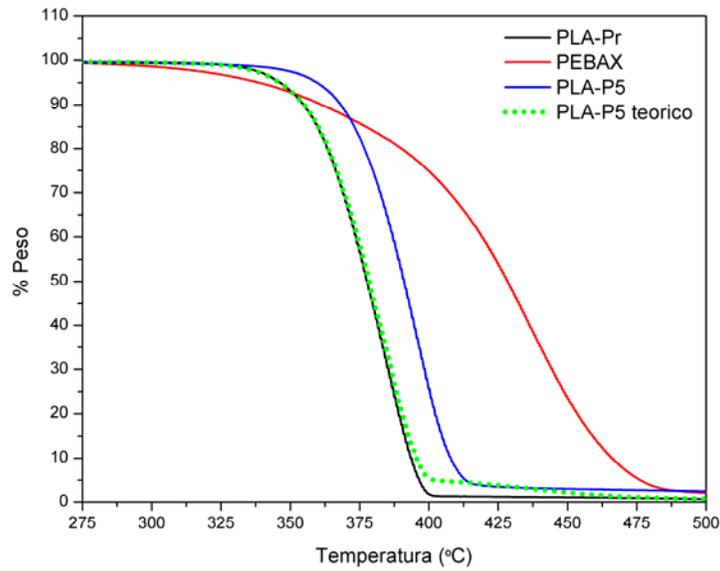


Figura 3.30. Analisis termogravimetrico de pérdida de peso y efecto de la interacción entre el PLA y el PEBAX.

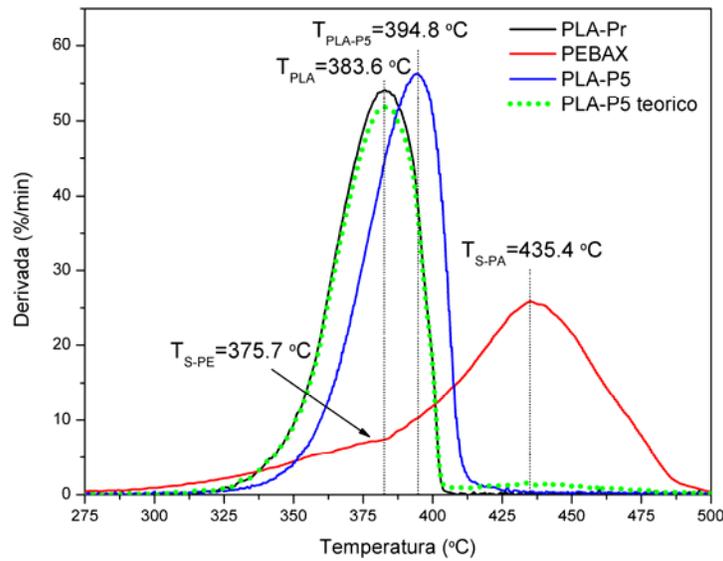


Figura 3.31. Analisis termogravimetrico de relación de pérdida de peso y efecto de la interacción entre el PLA y el PEBAX.

Como ya lo hemos analizado, la contribución individual de las nanopartículas y el PEBAX mejoran la estabilidad del PLA. En el caso de los nanocompuestos ternarios (Fig. 3.32 y Fig.

3.33), la estabilidad térmica no mejora con baja concentración de nanopartículas, ni con la presencia del PEBAX, esto es debido a la competencia de ambos componentes por estar interactuando con los grupos C=O del PLA al momento de ser mezclados.

Al incrementar la cantidad de nanopartículas, la estabilidad térmica del PLA disminuye debido a que la alta densidad de nanopartículas permite que cierta cantidad interactúen en mayor medida con el N-H del PEBAX.

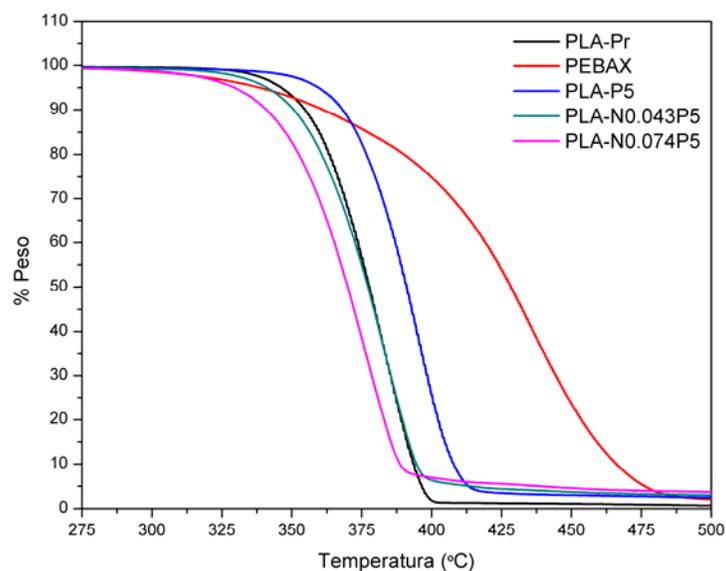


Figura 3.32. Análisis termogravimétrico de pérdida de peso de las resinas puras y los nanocompuestos ternarios.

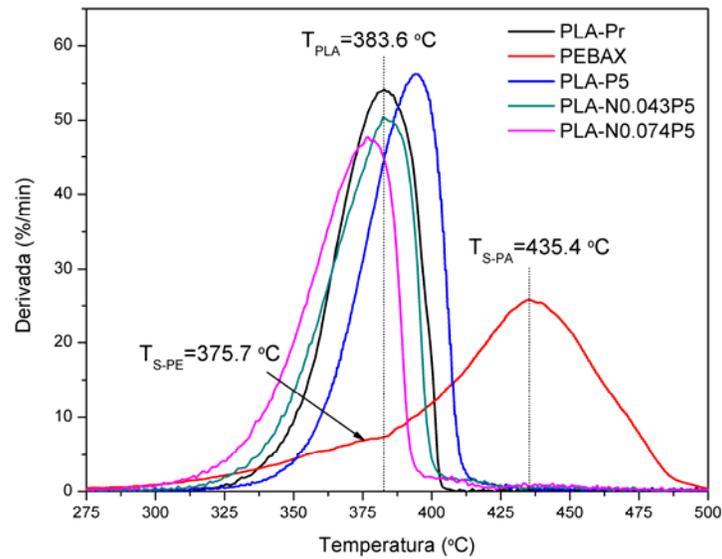


Figura 3.33. Análisis termogravimétrico de relación de pérdida de peso de las resinas puras y los nanocompuestos ternarios.

3.6. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO MODULADO (MDSC)

Después del calentamiento inicial para fundir completamente los especímenes, se monitoreó el flujo de calor durante el enfriamiento rápido, el cual indicó que solo una cantidad muy pequeña de cristalinidad se forma durante esta etapa de la prueba, menor o igual a 1.02%, Figura 3.34. En los siguientes análisis excluimos esta pequeña cantidad de cristalinidad.

Las figuras 3.35, 3.36 y 3.37 muestran la capacidad calorífica total, capacidad calorífica reversible y capacidad calorífica no-reversible respectivamente. La característica más importante de estas curvas es que alrededor de los 160°C donde se espera que ocurra la transición de α' a α con dobles endotermas. En la capacidad calorífica reversible, observamos la fusión de la fase α' mientras en la capacidad calorífica no reversible la recrystalización a α .

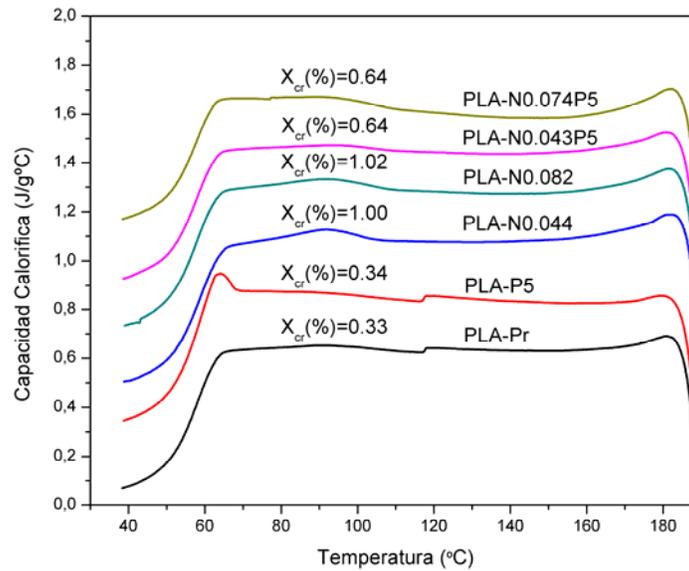


Figura 3.34. Cristalización durante el enfriamiento de las muestras. La cristalinidad fue calculada con la Ecuación 2.1.

En estos resultados, Figura 3.35, notamos que la cristalinidad incrementa ligeramente cuando las nanopartículas de cobre son añadidas, alcanzando un máximo de 29.06% a 0.082% peso, 2.06% mayor que el PLA-Pr. La adición de PEBAX al PLA disminuye la temperatura de cristalización de enfriamiento (T_{cc}), lo que es indicativo de mezclas miscibles [41, 98]. El PEBAX disminuye el porcentaje de cristalinidad del PLA en aproximadamente 2.52%. Los compuestos con PEBAX cristalizan más rápido que los compuestos binarios PLA-Cu. La acción combinada del PEBAX y las nanopartículas permiten esta más rápida cristalización. La razón de que los compuestos binarios cristalicen relativamente más lento es la pequeña cantidad de nanopartículas. El PLA-Pr cristaliza más lento de entre los materiales debido que este es su comportamiento normal.

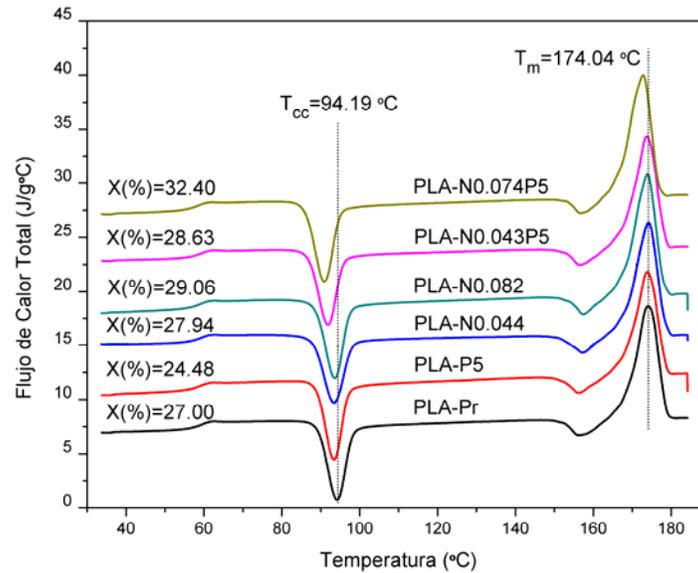


Figura 3.35. Resultados MDSC. Capacidad calorífica total de los nanocompuestos. La cristalinidad fue calculada con la Ecuación 2.1.

Los nanocompuestos ternarios por su parte presentan una mayor cristalinidad del PLA, de hasta un 32.4%, 5.4% mayor al PLA-Pr, causada por la acción combinada de las nanopartículas y el PEBAX.

Las curvas de capacidad calorífica reversible (Figura 3.36) exhibió dos picos de fusión asociados a la fusión de los cristales α' y α a baja y alta temperatura respectivamente [99]. En las curvas de capacidad calorífica no reversible (Figura 3.37) podemos observar la recristalización a cristales α a T_{exo} , la cual ocurre casi simultáneamente con la fusión de α' . Esto es debido a que estos dos procesos ocurren casi simultáneamente que no se pueden distinguir en el DSC tradicional.

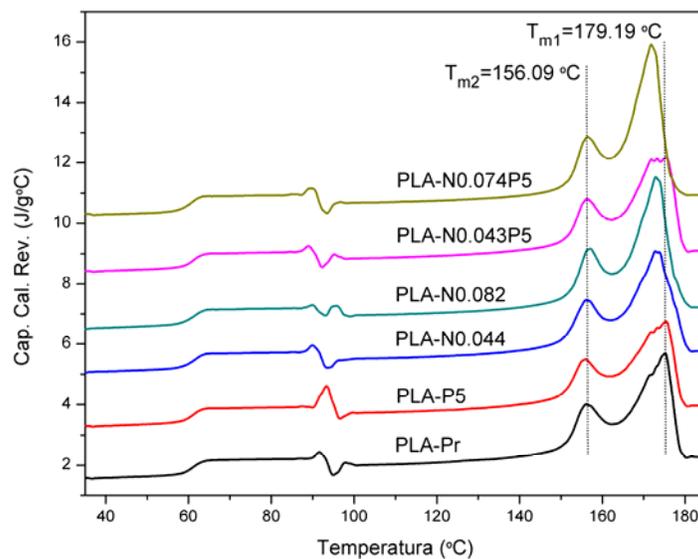


Figura 3.36. Resultados MDSC. Capacidad calorífica reversible de los nanocompuestos.

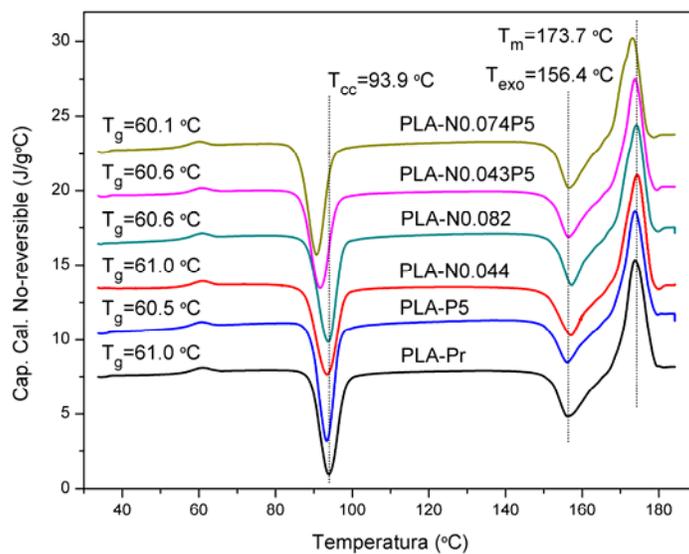


Figura 3.37. Resultados MDSC. Capacidad calorífica no-reversible de los nanocompuestos.

3.7. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA)

A temperatura entre los 30 hasta los 50 °C, la curva del PLA-Pr presentó un mayor módulo de almacenamiento (E' , Figura 3.38) que todos compuestos, tanto binarios como ternarios. El 5 %peso de PEBAX disminuyó ligeramente E' (~2% de disminución de E') debido al bloque suave de poli éter (PE). En los nanocompuestos binarios, las nanopartículas de cobre también provocaron una disminución de E' , desde el 3%, hasta el 16% en E' . En los compuestos ternarios, E' disminuyó entre el 11 y 9%. El orden de mezclado diferente provocó una disminución mayor de E' , resultando en un valor de 24%.

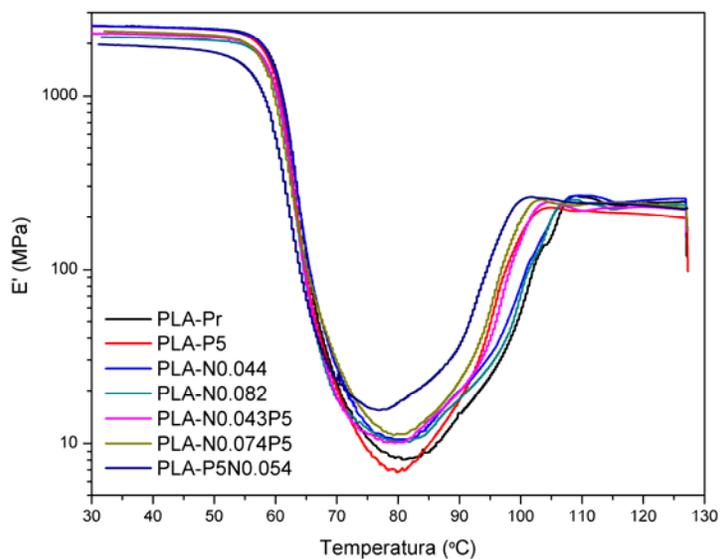


Figura 3.38. Curvas obtenidas por el DMA. Módulo de almacenamiento.

Todas las muestras son amorfas durante este proceso de calentamiento a 3 °C/min, como se puede ver por el valle observado cerca de los 80 °C en la Figura 3.38, esto se comprueba también por los valores altos de $\text{Tan } \delta$ en la Figura 3.40.

El PLA-P5N0.054 es el primero en cristalizar, después los compuestos con PEBAX, los compuestos binarios con nanopartículas y finalmente el PLA-Pr. Este fue el mismo comportamiento que las muestras tuvieron en el MDSC.

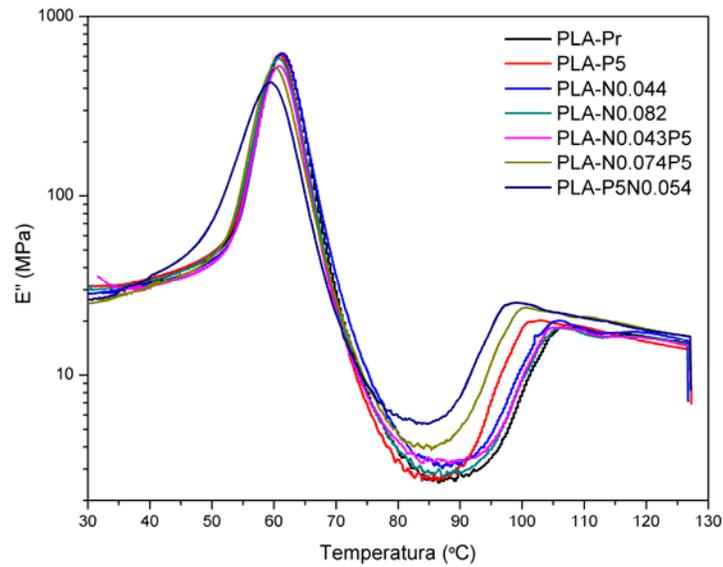


Figura 3.39. Curvas obtenidas por el DMA. Módulo de pérdida.

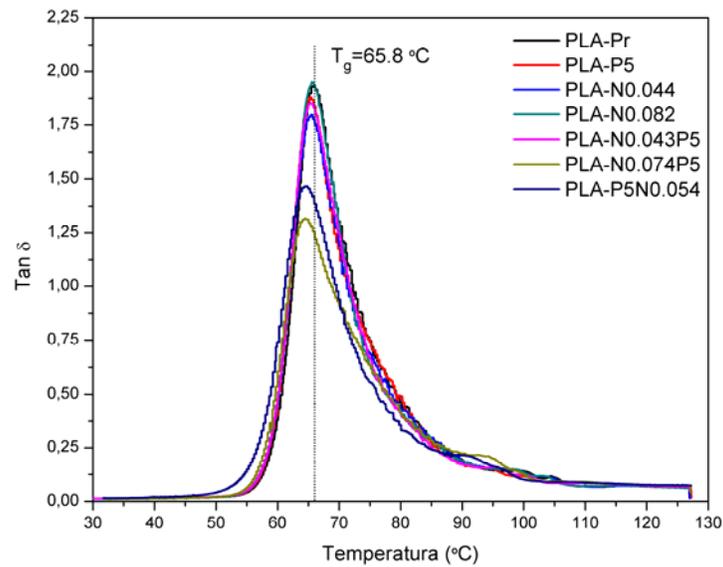


Figura 3.40. Curvas obtenidas por el DMA. Tan δ .

La Figura 3.41 muestra el comportamiento de la Tg de los compuestos binarios (PLA-nanopartículas, PLANi) y ternarios [PLA-nanopartículas-PEBAX (PLANiP5) y PLA-PEBAX-nanopartículas (PLAP5Ni)] por las técnicas de MDSC y DMA. En ambas técnicas se observa que los PLANi tuvieron el comportamiento general de tener una Tg mayor a los

PLANiP5, indicando una mayor rigidez. La rigidez es debido a que las nanopartículas permiten una menor movilidad de las cadenas del PLA, mientras que al estar agregado el PEBAX, este le confiere al PLA una mayor movilidad por el componente PE.

Por su parte, la única muestra preparada por el segundo método de mezclado tuvo una temperatura de transición menor a la del primer método a una concentración muy similar.

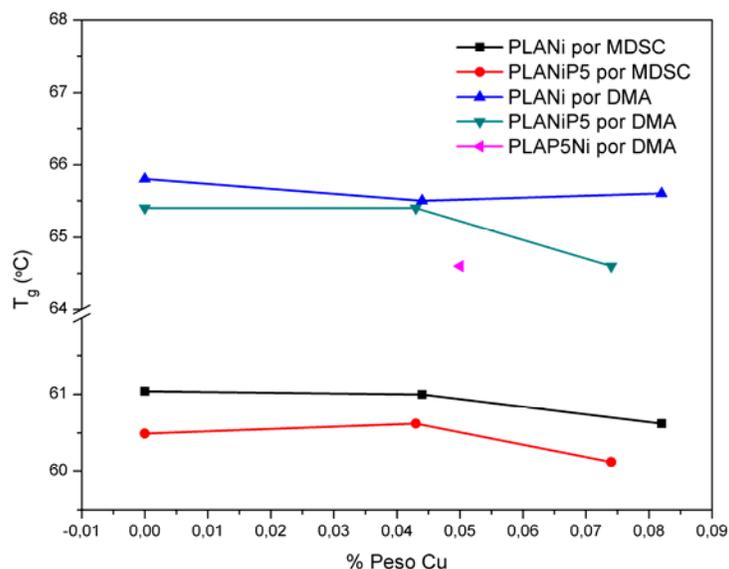


Figura 3.41. Comparación de la temperatura de transición vítrea entre las técnicas MDSC y DMA.

3.8. PRUEBAS TENSILES

Es bien conocido que el PLA es polímero rígido, su deformación a la ruptura varía entre el 3 y 10%, lo cual se comprueba en el análisis de las pruebas tensiles en las Figuras 3.42 y 3.43. La mezcla PLA-P5 mostro una deformación del 150%, 15 veces mayor al compuesto puro. Hay investigadores como Jauzein T. y col. [41] que añadieron el 15 %peso de PEBAX 3533 SP01 a PLA, e incrementaron su deformación desde el 6 hasta el 135% (22 veces mayor). Otros como Yves P. y col [100] añadieron el 12 %peso de PEBAX 2533 SA01 incrementando desde el 6 hasta el 38% (6.3 veces mayor). La mezcla preparada en este proyecto tuvo buena compatibilidad ya determinada anteriormente por el SEM, FTIR-ATR y TGA, por lo cual está le permitió deformarse hasta esos valores quedando en concordancia con los resultados

mostrados por Jauzein T., aunque nuestra mezcla tuvo una cantidad de PEBAX 3 veces menor.

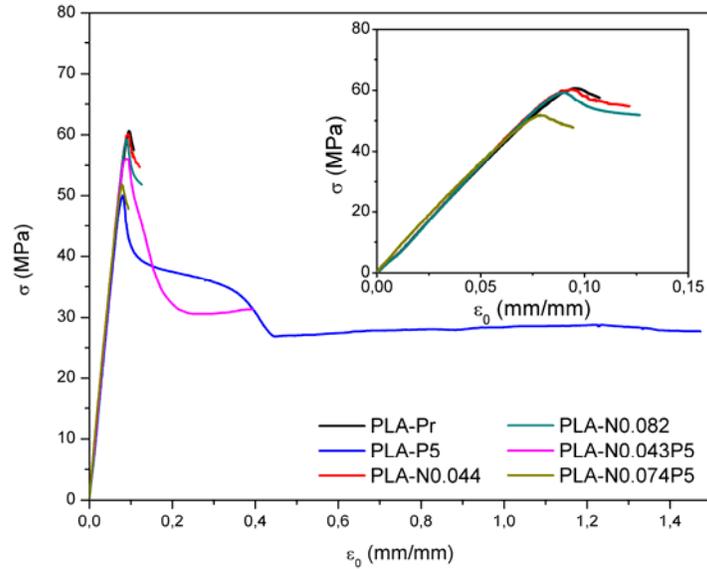


Figura 3.42. Datos obtenidos de las pruebas tensiles. Curva de esfuerzo-deformación.

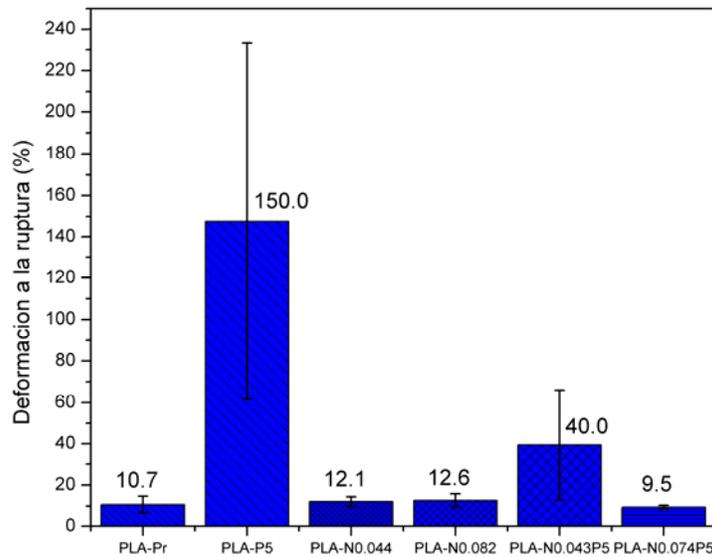


Figura 3.43. Datos obtenidos de deformación a la ruptura de las pruebas tensiles.

Las nanopartículas de cobre incrementan la deformación a la ruptura entre un 2.1 hasta un 2.6 %. Los estudios anteriores mostraron una compatibilidad entre el PLA y las

nanopartículas (FTIR-ATR) y una ligera mayor cristalinidad, por lo cual esta acción combinada le permitió al PLA tener ese ligero incremento en la deformación a la ruptura.

La muestra PLA-N0.043P5 exhibió una deformación a la ruptura del 40%, Figuras 3.42 y 3.43. La acción separada de los componentes nanopartículas y PEBAX que provocó mejoras en la deformación del PLA no tuvo efectos sinérgicos sobre la muestra PLA-N0.043P5. Una posible razón fue que hubo competencia entre estos dos componentes por ocupar los grupos C=O del PLA como lo muestra el IR. Además del incremento de cristalinidad mencionado en la sección de MDSC aumenta la rigidez del material y disminuye la deformación a la ruptura como se observa en la Figura 3.43.

Por su parte, la muestra PLA-N0.072P5 mostró una deformación aún menor que el PLA-Pr. Esto ocurrió debido a que, a mayor concentración de nanopartículas, estas ocuparon los C=O del PLA y hubo nanopartículas de cobre suficientes para posicionarse en los grupos N-H y C=O en el bloque de poliamida del PEBAX.

La tenacidad de los materiales obtenida por las pruebas tensiles es proporcional su la deformación a la ruptura. Como podemos ver en la Figura 3.44, la mezcla PLA-P5 tuvo la mayor tenacidad con un valor de 44 J/m^3 , después la PLA-N0.043P5, los nanocompuestos binarios, seguidos por el PLA-Pr y finalizando con el PLA-N0.074P5. Si consideramos al PLA-Pr, los nanocompuestos y la mezcla PLA-N0.043P5, hubo ciertas ventajas al preparar este compuesto ternario, teniendo buena compatibilidad de los componentes, cierto incremento de cristales, un relativo incremento en la tenacidad, aunado a las propiedades que le confieren las nanopartículas al material como la actividad anti-bacterial que por razones de tiempo no fue investigada.

Las nanopartículas de cobre incrementaron el Módulo de Young, cuando la concentración incrementó así también lo hizo el Módulo, Figura 3.45. El 5 %peso de PEBAX disminuyó el Módulo de Young del PLA, debido a sus propiedades como elastómero. En los compuestos ternarios, el Módulo de Young disminuyó de igual manera al ser añadido, siendo ligeramente mayor al PLA-P5.

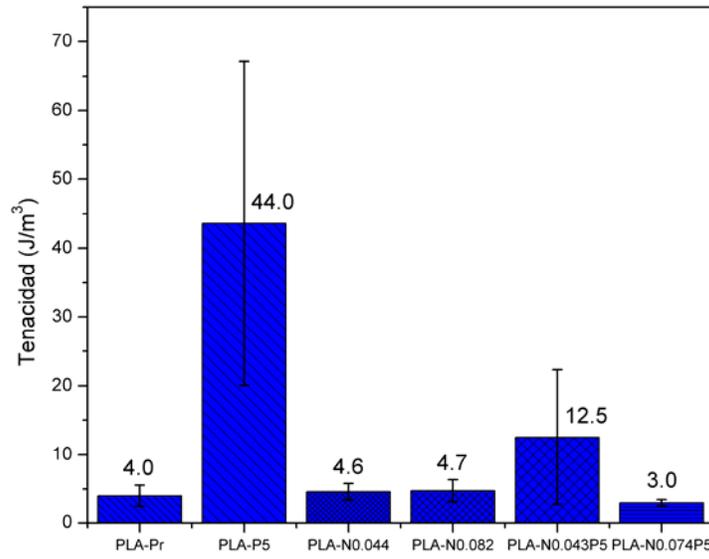


Figura 3.44. Datos obtenidos de tenacidad de las pruebas tensiles.

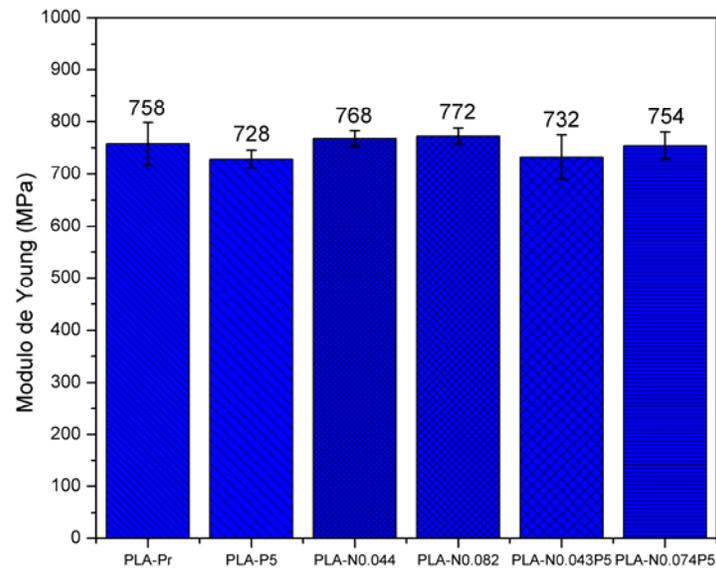


Figura 3.45. Datos obtenidos de módulo de Young de las pruebas tensiles.

CONCLUSIONES

El método empleado para la síntesis de nanopartículas de cobre es muy útil para obtener estructuras esféricas, lo cual fue comprobado por espectroscopía UV-vis donde se observó el pico de resonancia característico a los 581nm. Dichas nanoesferas estuvieron dentro del rango catalogado como nanopartículas, como se observó por el DLS dando un resultado de 68 nm.

El uso de diclorometano para la incorporación de nanopartículas de cobre proveyó un mayor rendimiento de nanopartículas en los nanocompuestos. Aunque este parámetro no fue analizado directamente, por la práctica, nos dimos cuenta que sin el uso del solvente había mucha mayor pérdida del material que el ~12 al 26 % de pérdida.

La técnica ICP-MS fue muy útil para determinar la cantidad exacta de nanopartículas dentro de los nanocompuestos, ya que la concentración nominal de nanopartículas fue muy baja (0.05-0.1 %peso) y la preparación previa análisis requería que las nanopartículas fueran disueltas en los ácidos mencionados en la sección experimental respectiva.

En las imágenes SEM se observó una buena dispersión de nanopartículas, además de no haber aglomeración significativa. Tal es el caso que en la muestra PLA-N0.043P5 hubo un ligero incremento en el diámetro de nanopartículas de 68 nm (DLS) hasta los 81 ± 20 nm (SEM), y el segundo orden de mezclado no mostró tal incremento en tamaño, permaneció constante (68 nm).

El ácido fórmico disolvió cadenas amorfas de PLA de las muestras y las removió de los especímenes observados por SEM, las cuales cristalizaron debido a tratamiento al que fueron expuestas generando lamelas sobre la superficie analizada.

Así mismo por SEM se observó que la superficie de la muestra PLA-P5 fue diferente a la de PLA-Pr mostrando que el PLA y el PEBAX son compatibles. Esta compatibilidad fue comprobada principalmente por los desplazamientos en FTIR de los grupos C=O del PLA y C=O y N-H del PEBAX. El PLA y el PEBAX formaron enlaces puentes de hidrogeno entre el C=O y N-H y enlaces covalentes entre los C=O de ambos polímeros. Esta compatibilidad fue comprobada también por el TGA donde la curva PLA-P5 no se ajustó a la ecuación de la regla de mezclado simple.

En las imágenes SEM se observaron huecos de 548 nm con estructura muy similar al PLA-P5 sobre a superficie de la muestra PLA-N0.043P5. Esta morfología parece indicar la compatibilidad del PLA y el PEBAX. La morfología de la muestra PLA-P5N0.054 es completamente diferente a su “homóloga” del primer orden de mezclado, presentando huecos más definidos y de mayor tamaño (902 nm) indicado una menor compatibilidad entre el PLA y el PEBAX.

La compatibilidad entre el PLA y las nanopartículas se observó principalmente por los desplazamientos de las vibraciones de los grupos C=O del PLA. Esto sucedió por la atracción de las nanopartículas de cobre comoceptoras de electrones del oxígeno.

En los compuestos ternarios también hubo compatibilidad entre el PLA y las nanopartículas y el PEBAX y las nanopartículas, solo que hubo competencia entre las nanopartículas y el PEBAX (grupos N-H y C=O) para ocupar el C=O del PLA.

Por su parte, en la muestra PLA-P5N0.054 hubo mayor compatibilidad entre los N-H del PEBAX y las nanopartículas.

La compatibilidad entre el PLA y el PEBAX provocó una mejor estabilidad térmica en la muestra PLA-P5. De igual manera, las nanopartículas en los nanocompuestos binarios provocaron una mejor estabilidad térmica del PLA, rompiendo con el comportamiento esperado en el cual la estabilidad disminuye al estar presentes metales u óxidos metálicos en PLA. En los compuestos ternarios hubo una menor estabilidad térmica, dada quizá por la competencia entre las nanopartículas y el PEBAX de ocupar los oxígenos del C=O del PLA. Las nanopartículas de cobre incrementaron ligeramente el porcentaje de PLA dado que ellas generaron puntos de nucleación. El bajo porcentaje de nanopartículas es la razón de tener un incremento bajo de porcentaje de cristalinidad comparado al PLA-Pr. La temperatura de cristalización de los nanocompuestos de cobre fue ligeramente menor a la del PLA-Pr, lo cual indicó una cristalización más rápida.

En el PLA-P5, el PEBAX provocó una disminución en el porcentaje de cristalinidad del PLA, lo cual es un comportamiento normal dadas las características del PEBAX que contiene un bloque suave y un bloque rígido. La temperatura de cristalización fue menor en comparación al PLA-Pr lo que indicó que el PLA y el PEBAX son miscibles.

La acción combinada entre las nanopartículas y el PEBAX sobre el PLA permitió una sinergia provocando un porcentaje de cristalinidad mayor en estos compuestos que en los compuestos binarios respectivos y a su vez una cristalización más rápida.

Todas las muestras exhibieron doble pico de fusión en el diagrama de la capacidad calorífica reversible, indicando la fusión de cristales α' y α .

Los compuestos con PEBAX tuvieron una temperatura de transición vítrea menor de aquellos que no lo tuvieron.

La adición de las nanopartículas provocó un ligero incremento en la deformación a la ruptura del PLA (del 2.1 hasta el 2.6 % de deformación mayor) teniendo un máximo con la mayor concentración de nanopartículas. El PEBAX provocó un incremento considerable, desde el 10.7 hasta el 150 % de deformación mayor, estando en concordancia con lo que muestra la bibliografía.

En el caso de los compuestos ternarios, la competencia en la ocupación de los oxígenos del grupo carbonilo, tuvo un efecto negativo sobre el porcentaje de deformación, ya que estos tuvieron una deformación menor al PLA-P5. A pesar de eso, el PLA-N0.043P5 tuvo un porcentaje de deformación considerable alcanzando el 40 % de deformación.

La tenacidad tuvo un comportamiento similar al porcentaje de deformación ya que esta es el área bajo la curva de esfuerzo-deformación.

Otro efecto de las nanopartículas fue incrementar el módulo de Young del PLA. Al haber un incremento de nanopartículas hubo el incremento del módulo de Young. Por el contrario, el PEBAX disminuyó el valor del módulo de Young.

APENDICE

Datos FTIR

Tabla A1. Numero de onda y la asignación de los compuestos.

PLA-Pr	PEBAX	PLA-P5	PLA-N0.043	PLA-N0.082	PLA-N0.043P5	PLA-N0.074P5	PLA-P5N0.05	PLA	PEBAX
Numero de onda (cm ⁻¹)								Asignación	
3501		3504	3503	3500	3501	3502	3500	vOH	
	3283	3298			3294	3300	3306		vN-H AII
	3083								Sobretono AII
2996		2998	2998	2998	2998	2997	2996	v _{as} CH ₃	
2945		2946	2946	2947	2946	2945	2945	v _s CH ₃	
	2940, 2920								v _{as} CH ₂
2881			2881	2881				vCH	
	2860								v _s CH ₂
				2360	2359	2360			CO ₂ (gas)
				2340	2341	2341			CO ₂ (gas)
1747		1749	1748	1750	1750	1747	1747	v(C=O)	
	1735								v(C=O) Es
	1637	1641			1641	1641	1643		vC=O AI, en PA
	1555								δN-H, AII in PA
	1491								δ _{as} CH ₂
	1468								δ _{as} CH ₂
1452		1455	1453	1453	1454	1454	1452	δ _{as} CH ₃	
	1446; 1434								δ _s CH ₂
1381		1384	1383	1384	1384	1383	1382	δ _s CH ₃	
	1371								δ _s CH ₂
1359	1358	1359	1359	1358	1358	1359	1359	δ/CH+δ _s CH ₃	
1306		1304	1303	1300	1299	1304	1304	δ2CH	
1266		1267	1266	1267	1266	1267	1266	δCH+vCOC	

	1250								v _{as} COC
	1209	1210	1210	1210	1211	1208	1209		v _{as} COC
1180	1177	1181	1181	1181	1180	1180	1181	v _{as} COC	v _{as} COC
1127		1130	1129	1129	1129	1129	1128	ρ _{as} CH ₃	
1080	1108	1083	1080	1081	1083	1081	1081	v _s COC	v _s COC
1042		1043	1042	1042	1043	1043	1043	vC-CH ₃	
956		957	955	956	957	956	956	ρCH ₃ +vCC	
		923	922	922	923	922	923	ρCH ₃ +vCC	
867		871	870	870	871	871	868	vC-COO	
755	746	755	755	755	755	755	755	δC=O	
744		736	737	736	736	737		δC=O	
	720								ρ(-C-C-) para (CH ₂) _n con n>3
713		714	714	713	713	714	714	ωC=O	
697		697	698	695	697	699	702	ωC=O	
	684	683					683		ωN-H
681			680	677	681	682	683	ωC=O	

Datos MDSC**Tabla A2.** Capacidades caloríficas de cristalización, fusión, recristalización total, reversible y no reversible de las muestras y su porcentaje de cristalinidad.

ΔH (J/g)	Cristalización		Fusión			Recristalización		Cristalinidad
Muestra	Total	No reversible	Total	Reversible	No reversible	Total	No reversible	%
PLA-Pr	37.33	37.42	71.56	49.69	41.53	9.12	26.67	27.00
PLA-P5	35.31	36.50	65.85	45.37	39.43	8.91	23.88	24.48
PLA-N0.044	36.35	36.66	71.55	47.59	44.23	9.23	24.99	27.94
PLA-N0.82	38.13	38.67	73.80	55.91	39.06	8.67	25.52	29.06
PLA-N0.043P5	36.47	36.29	70.47	50.65	40.46	8.72	23.76	28.63
PLA-N0.074P5	38.96	39.08	74.53	55.43	37.79	6.97	23.14	32.40

Tabla A3. Temperaturas de cristalización, fusión, transición vítrea y recristalización de las muestras en sus componentes total, reversible y no reversible.

Temperaturas (°C)	Cristalización		Fusión				Tg	Recristalización	
	Total	No reversible	Total	Reversible		No reversible	No reversible	Total	No reversible
				Fase α'	Fase α				
PLA-Pr	94.2	93.9	174.0	156.1	179.2	173.8	61.0	156.4	156.2
PLA-P5	93.4	93.4	173.8	156.0	175.4	173.8	60.5	156.2	156.1
PLA-N0.044	93.5	93.5	174.2	156.2	173.0	174.4	61.0	157.2	157.1
PLA-N0.82	93.6	93.8	173.7	157.2	173.9	173.8	60.6	157.8	157.6
PLA-N0.043P5	91.9	91.6	173.7	156.3	175.5	173.8	60.6	156.6	156.5
PLA-N0.074P5	90.9	90.7	172.8	156.4	171.8	173.2	60.1	156.8	156.6

Datos DMA

Tabla A4. Módulo de almacenamiento de las muestras a diferentes temperaturas.

MPa	Temperatura (°C)				
	35	50	75	100	125
PLA-Pr	2550.81	2415.53	10.62	55.51	273.75
PLA-P5	2493.63	2381.68	9.09	158.52	200.41
PLA-N0.044	2474.68	2367.37	11.31	82.05	82.05
PLA-N0.082	2146.46	2078.66	12.15	73.73	235.28
PLA-N0.044P5	2262.54	2160.36	11.28	147.47	223.42
PLA-N0.074P5	2329.70	2217.86	14.28	186.16	229.43
PLA-P5N0.054	1945.56	1772.01	16.10	249.17	224.34

Tabla A5. Porcentaje de diferencia del módulo de almacenamiento entre las muestras y el PLA-Pr.

%	Temperatura (°C)				
	35	50	75	100	125
PLA-P5	-2.24	-1.40	-14.44	185.58	-26.79
PLA-N0.044	-2.98	-1.99	6.47	47.81	-70.03
PLA-N0.082	-15.93	-13.95	14.33	32.82	-14.05
PLA-N0.044P5	-11.30	-10.56	6.21	165.66	-18.39
PLA-N0.074P5	-8.67	-8.18	34.40	235.36	-16.19
PLA-P5N0.054	-23.73	-26.64	51.54	348.87	-18.05

Datos de las pruebas tensiles

Tabla A6. Principales datos obtenidos de las pruebas de tensión.

Muestra	Deformación a la ruptura (%)	Tenacidad (J/m³)	Módulo de Young (MPa)
PLA-Pr	10.7±3.9	4±1.5	757.7±40.7
PLA-P5	150±85.7	44±23.5	728.4±17.2
PLA-N0.044	12.1±2.3	4.6±1.2	767.6±14.9
PLA-N0.082	12.6±3.1	4.7±1.6	772.5±15
PLA-N0.043P5	40±26.5	12.5±9.8	732.4±42.3
PLA-N0.074P5	9.5±0.9	3±0.5	754.2±25.9

BIBLIOGRAFIA

- [1] Reddy M., Vivekanandhan S., Misra M., Bhatia S., Mohanty A., Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities, *Progress in Polymer Science*, 38 (2013) 1653-1689.
- [2] Fukushima K., Abbate C., Tabuani D., Gennari M., Camino G., Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 94 (2009) 1646-1655.
- [3] Rhim J., Park H., Ha C., Bio-nanocomposites for food packaging applications, *Progress in Polymer Science*, 38 (2013) 1629-1652.
- [4] Pantani R., De Santis F., Sorrentino A., De Maio F., Titomanlio G., Crystallization kinetics of virgin and processed poly(lactic acid), *Polymer Degradation and Stability*, 95 (2010) 1148-1159.
- [5] Zhang J., Duan Y., Sato H., Tsuji H., Noda I., Yan S., Ozaki Y., Crystal Modifications and Thermal Behavior of Poly(L-lactic acid) Revealed by Infrared Spectroscopy, *Macromolecules*, 38 (2005) 8012-8021.
- [6] Wasanasuk K., Tashiro K., Crystal structure and disorder in Poly(L-lactic acid) δ form (α' form) and the phase transition mechanism to the ordered α form, *Polymer*, 52 (2011) 6097-6109.
- [7] Cartier L., Okihara T., Ikada Y., Tsuji H., Puiggali J., Lotz B., Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides, *Polymer*, 41 (2000) 8909-8919.
- [8] Kalish J., Aou K., Yang X., Hsu S., Spectroscopic and thermal analyses of α' and α crystalline forms of poly(L-lactic acid), *Polymer*, 52 (2011) 814-821.
- [9] He Y., Fan Z., Hu Y., Wu T., Wei J., Li S., DSC analysis of isothermal melt-crystallization, glass transition and melting behavior of poly(L-lactide) with different molecular weights, *European Polymer Journal*, 43 (2007) 4431-4439.
- [10] Zhang J., Tashiro K., Tsuji H., Domb A., Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(L-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC, *Macromolecules*, 41 (2008) 1352-1357.
- [11] Cocca M., Di Lorenzo M., Malinconico M., Frezza V., Influence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly(L-lactic acid), *European Polymer Journal*, 47 (2011) 1073-1080.
- [12] Yeong-Tarng S., Gin-Lung L., Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry Studies on the Origin of Double Melting Peaks in Isothermally Melt-Crystallized Poly(L-lactic acid), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45 (2007) 466-474.
- [13] Liao R., Yang B., Yu W., Zhou C., Isothermal Cold Crystallization Kinetics of Polylactide/Nucleating Agents, *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (2006) 310-317.
- [14] Chen H., Zhang W., Du X., Yang J., Zhang N., Huang T., Wang Y., Crystallization kinetics and melting behaviors of poly(L-lactide)/graphene oxides composites, *Thermochimica Acta*, 566 (2013) 57-70.
- [15] Raquez J., Habibi Y., Murariu M., Dubois P., Polylactide (PLA)-based nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 38 (2013) 1504-1542.

- [16] Saeidlou S., Huneault M., Li H., Park C., Poly(lactic acid) crystallization, *Progress in Polymer Science*, 37 (2012) 1657-1677.
- [17] Papageorgiou G., Achilias D., Nanaki S., Beslikas T., Bikiaris, PLA nanocomposites: Effect of filler type on non-isothermal crystallization, *Thermochimica Acta*, 511 (2010) 129-139.
- [18] Zhao H., Bian Y., Han C., Dong Q., Dong L., Gao Y., Enhancing cold crystallization of poly(L-lactide) by montmorillonitic substrate favoring nucleation, *Thermochimica Acta*, 588 (2014) 47-56.
- [19] Bautista-Del-Angel J., Morales Cepeda A., Lozano-Ramirez T., Sanches S., Karami S., Lafleur P., Enhancement of Crystallinity and Toughness of Poly(L-lactic acid) Influenced by Ag Nanoparticles Processed by Twin Screw Extruder, *Polymer Composites*, 2016, DOI 10.1002/pc.24217.
- [20] N., Thermal degradation in; Auras R., Lim L-T., Selke S., Tsuji H. (Eds.), *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Application*, Wiley, New Jersey, 2010; Chapter 23, pp. 401-410.
- [21] Cam D., Marucci M., Influence of residual monomers and metals on poly(L-lactide) thermal stability, *Polymer*, 38 (1997) 1879-1884.
- [22] Llorens A., Lloret E., Picouet P.A., Trbojevič R., Fernandez A., Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging, *Food Science and Technology*, 24 (2012) 19-29.
- [23] Bogdanovic U., Lazic V., Vodnik V., Budimir M., Marlovic Z., Dimitrijevic S., Copper nanoparticles with high antimicrobial activity, *Materials Letters*, 128 (2014) 75-78.
- [24] Shankar S., Rhim J., Effect of copper salts and reducing agents on characteristics and antimicrobial activity of copper nanoparticles, *Materials Letters*, 132 (2014) 307-311.
- [25] Du Cao V., Nguyen P., Khuong V., Nguyen C., Nguyen X., Dang C., Tran N., Ultrafine Copper Nanoparticles Exhibiting a Powerful Antifungal/Killing Activity Against *Corticium salmonicolor*, *Korean Chemical Society*, 35 (2014) 2645-2648.
- [26] Hwan G., Hyun J., Ji D., Wook S., Activated copper nanoparticles by 1-butyl-3-methyl imidazolium nitrate for CO₂ separation, *Chemical Engineering Journal*, 252 (2014) 263-266.
- [27] Wu C., Chen S., Sheng Y., Tsao H., Anti-oxidative copper nanoparticles and their conductive assembly sintered at room temperature, *Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (2014) 2719-2724.
- [28] Li P., Song Y., Wang S., Tao Z., Yu S., Liu Y., Enhanced decolorization of methyl orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 22 (2015) 132-138.
- [29] Cheng Z., Zhong H., Xu J., Chu X., Song Y., Xu M., Huang H., Facile fabrication of ultrasmall and uniform copper nanoparticles, *Materials Letters*, 65 (2011) 3005-3008.
- [30] Al-Saleh M., Gelves G., Sundararaj U., Copper nanowire/polystyrene nanocomposites: Lower percolation threshold and higher EMI shielding, *Composites: Part A*, 42 (2011) 92-97.
- [31] Cioffi N., Torsi L., Ditaranto N., Tantillo G., Ghibelli L., Sabbatini L., Blevè-Zacheo T., D'Alessio M., Zambonin G., Traversa E., Copper Nanoparticle/Polymer Composites with Antifungal and Bacteriostatic Properties, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 5255-5262.

- [32] Cioffi N., Torsi L., Ditaranto N., Sabbatini L., Zambonin P.G., Tantillo G., Ghibelli L., D'Alessio M., Bleve-Zacheo T., Traversa E., Antifungal activity of polymer-based copper nanocomposite coatings, *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 2417-2417.
- [33] Pinto R., Daina S., Sadocco P., Pascoal C., Trindade T., Antibacterial Activity of Nanocomposites of Copper and Cellulose, *BioMed Research International*, 2013, DOI: 10.1155/2013/280512.
- [34] Cardenas G., Díaz J., Meléndez M., Cruzat C., García A., Colloidal Cu nanoparticles/chitosan composite film obtained by microwave heating for food package applications, *Polymer Bulletin*, 62 (2009) 511-524.
- [35] Tamayo L., Zapata P., Vejar, Azócar M., Gulppi M., Zhou X., Thompson G., Rabagliati F., Páez M., Release of silver and copper nanoparticles from polyethylene nanocomposites and their penetration into *Listeria monocytogenes*, *Materials Science and Engineering C*, 40 (2014) 24-31.
- [36] Xia X., Xie C., Cai S., Non-isothermal crystallization behavior of low-density polyethylene/copper nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 2005, 427 (2005) 129-135.
- [37] Xia X., Xie C., Cai S., Preparation, structure and thermal stability of Cu/LDPE nanocomposites, *Materials Chemistry and Physics*, 95 (2006) 122-129.
- [38] Shibata M., Inoue Y., Miyoshi M., Mechanical properties, morphology, and crystallization behavior of blends of poly(L-lactide) with poly(butylene succinate-co-L-lactate) and poly(butylene succinate), *Polymer*, 47 (2006) 3557-3564.
- [39] Balakrishna H., Masoumi I., Yussuf A., Imran M., Hassan A., Wahit M., Ethylene copolymer toughened polylactic acid nanocomposites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51 (2012). 19-27.
- [40] Han L., Han C., Dong L., Effect of crystallization on microstructure and mechanical properties of poly[(ethylene oxide)-block-(amide-12)]-toughened poly(lactic acid) blend, *Polymer International*, 62 (2012) 295-303.
- [41] Jauzein T., Huneault M., Heuzey M., Crystallinity and mechanical properties of polylactide/ether-amide copolymer blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 134 (2017) 44677.
- [42] Zhang W., Chen L., Zhang Y., Surprising shape-memory effect of polylactide resulted from toughening by polyamide elastomer, *Polymer*, 50 (2009) 1311-1315.
- [43] Omura M., Tsukegi T., Shirai Y., Nishida H., Endo T., Thermal degradation behavior of poly(Lactic acid) in a Blend with polyethylene, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 2949-2953.
- [44] Abdelwahab M., Flynn A., Chiou B., Imam S., Orts W., Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends, *Polymer Degradation and Stability*, 97 (2012) 1822-1828.
- [45] Vachon A., Pépin K., Balampanis E., Veilleux J., Vuillaume P., Compatibilization of PLA/PEBA blends via reactive extrusion: A comparison of different coupling agents, *Polymers and the Environment*, 25 (2017) 812-827.
- [46] Seymour R., Carraher C. E., Introduction to Polymer Science in; Lagowsky J. J. (Ed.) *Polymer Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 2003, Chapter 1, pp. 36-50.
- [47] Sperling L.H., *Introduction to physical polymer science*, John Wiley and sons, 4 Edition, p.p. 2-21, 207-208, 245-290, 2006.

- [48] Chanda M., Introduction to Polymer Science and Chemistry, CRC Press, Taylor and Francis Group, FL, USA, 2006.
- [49] Cowie, J. M. G., Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1991.
- [50] Johnson R. M., Mwaikambo L.Y., Tucker N., *Biopolimers*, Rapra Review Reports, Vol. 14, No. 3, p.p. 3-25, 2003.
- [51] Buzea C., Pacheco I., Nanomaterials and their classification; in Kumar A. (Ed.), *EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials*, Springer, New Delhi, 2017, Chapter 1, p.p. 3-11.
- [52] Biçer M., Şişman İ., Controlled synthesis of copper nano/microstructures using ascorbic acid in aqueous CTAB solution, *Powder Technology*, 2010, 198, 279-284.
- [53] Pedroso S., Perreault F., Ribeiro R. H., Popovic R., Gerson W., Evaluation of toxicity and oxidative stress induced by copper oxide nanoparticles in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*, *Aquatic Toxicology*, 2013, 142-143, 431-440.
- [54] Shanks R., Kong I., *Thermoplastic Elastomers, Thermoplastic Elastomers*, Prof. Adel El-Sonbati (Ed.), ISBN: 978-953-51-0346-2, InTech, Disponible desde: <http://www.intechopen.com/books/thermoplastic-elastomers/thermoplastic-elastomers>, 2012.
- [55] Afrifah K., Matuana L., *Impact Modification of Polylactide with a Biodegradable Ethylene/Acrylate Copolymer*, *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 295, p.p. 802-811, 2010.
- [56] Bargezari M., Hossieny N., Jahani D., Park C., Characterization of hard-segment crystalline phase of poly(ether-block-amide) (PEBAX®) thermoplastic elastomers in the presence of supercritical CO₂ and its impact on foams, *Polymer*, 114 (2017) 15-27.
- [57] Sheth J., Xu J., Wilkes G., *Solid state structure-property behavior of semicrystalline poly(ether-block-amide) PEBAX® thermoplastic elastomers*, *Polymer*, Vol. 44, p.p. 743-756, 2003.
- [58] Todros S., Natali A., Piga M., Giffin G., Pace G., Di Not V., Interplay between chemical structure and ageing on mechanical and electric relaxations in poly(ether-block-amide)s, *Polymer Degradation and Stability*, 98 (2013) 1126-1137.
- [59] Armstrong S., Freeman B., Hiltner A., Baer E., *Gas permeability of melt-processed poly(ether block amide) copolymers and the effects of orientation*, *Polymer*, Vol. 53, p.p. 1383-1392, 2012.
- [60] Campbell F., Introduction to composite materials in; *Structural Composite Materials*, ASM International, 2010; Chapter 1, pp. 1.
- [61] Wessel J., *Handbook of advanced materials, enabling new designs*, John Wiley and Sons, p.p. 2-10, 2004.
- [62] Khan W.S., Hamadneh N.N., Khan W.A., Polymer nanocomposites-synthesus techniques, classification and properties in; Di Sia P. (Ed.), *Science and applications of Tailored Nanostructures*, One Central Press; Chapter 4 pp. 50-77.
- [63] Ullrich M., Historical Development of Co-Rotating Twin Screw Extruders; Kohlgrüber K. (Ed.), *Co-Rotating Twin-Screw Extruder, Fundamentals, Technology, and Applications*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, Munich, 2007, Chapter 2, pp. 9-34.

- [64] Giles H., Wagner J., Mount E., *Extrusion: The definitive Processing Guide and Handbook*, William Andrew, New York, 2005; Chapter 9 and 12, pp. 83-89, 115-130.
- [65] Kirchhoff J., Mixing and dispersing: Principles; Kohlgrüber K. (Ed.), *Co-Rotating Twin-Screw Extruder, Fundamentals, Technology, and Applications*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, Munich, 2007, Chapter 9, pp. 159-179.
- [66] Sämann H-J., Screw Elements for Co-rotating, Closely Intermeshing, Twin-Screw Extruders; Kohlgrüber K. (Ed.), *Co-Rotating Twin-Screw Extruder, Fundamentals, Technology, and Applications*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, Munich, 2007, Chapter 12, pp. 215-235.
- [67] Lim L., Auras R., Rubino M., *Processing technologies for poly(lactic acid)*, Progress in Polymer Science, Vol. 33, p.p. 820-852, 2008.
- [68] Owen T., *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*, Agilent Technologies (Ed.), Agilent Technologies, p.p. 29-53, 2000.
- [69] Pavia D., Lampman G., Kriz G., *Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry*, Thomson Learning, 3rd edition, p.p. 353-357, 2001.
- [70] Sönnichsen C., *Plasmons in metal nanostructures*, Cuivillier Verlag, Göttingen, Germany, p.p. 39-40, 2001.
- [71] Stony Brook University, *Dynamic light scattering*, Stony Brook, NY, USA, 335-337.
- [72] Stetefeld J., McKenna S., Patel T., *Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences*, Biophys. Rev. p.p. 409-427, 2016.
- [73] Brenner, I. (2010). *ICPMS Applications*. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. 991-998. 10.1016/B978-0-12-374413-5.00057-9.
- [74] Profrock D., Prange A., *Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) for quantitative analysis in environmental and life sciences: A review of challenges, solutions, and trends*, Applied spectroscopy, Vol. 66, p.p. 843-868, 2012.
- [75] Niu H., Houk R. S., *Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry*, Spectrochimica Acta Part B, Vol. 51, p.p. 779-815, 1996.
- [76] Haus J., *Nanocharacterization*, University of Dayton, Dayton, OH, USA, 196-199.
- [77] Coates J., *Interpretation of infrared Spectra, A Practical Approach*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley and Sons.
- [78] Stuart B., *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, 2004.
- [79] Jiang Z., Imrie C., Hutchinson J., *An introduction to temperature modulated differential scanning calorimetry (TMDSC): a relatively non-mathematical approach*, Thermochimica Acta, Vol 387, p.p. 75-93, 2002.
- [80] Sansone L., Aldi A., Musto P., Maio E., Amendola E., Mensitieri G., *Assessing the suitability of polylactic acid flexible films for high pressure pasteurization and sterilization of packaged foodstuff*, Journal of Food Engineering, Vol. 111, p.p. 34-45, 2012.
- [81] Jiang Z., Imrie C., Hutchinson J., *An introduction to temperature modulated differential scanning calorimetry (TMDSC): a relatively non-mathematical approach*, Vol. 387, p.p. 75-93, 2002.

- [82] Haines P., Reading M., Wilburn F., Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry; Brown M. (Ed.), Handbook of thermal analysis and calorimetry, Principles and practice, Elsevier, Amsterdam, 1998, Chapter 5, 279-361.
- [83] Gallagher P., Thermogravimetry and thermomagnetometry; Brown M. (Ed.), Handbook of thermal analysis and calorimetry, Principles and practice, Elsevier, Amsterdam, 1998, Chapter 4, 225-278.
- [84] Brostow W., *Mechanical properties*, Mark J. (Ed.), Physical properties of Polymers Handbook, Springer, New York, 2007, 430-431.
- [85] Milisavljevic J., Petrovic E., Ciric I., Mancic M., Markovic D., Dordevic M., *Tensile testing of different types of polymers*, 29th Danubia-Adria Symposium, University of Belgrade, Serbia, 2012, 266-269.
- [86] Wetton R., Thermomechanical methods; Brown M. (Ed.), Handbook of thermal analysis and calorimetry, Principles and practice, Elsevier, Amsterdam, 1998, Chapter 6, 363-399.
- [87] Menard K., *Dynamical Mechanical Analysis, A practical introduction*, CRC Press, p.p. 12-19, 73-78, 107-112, 1999.
- [88] Turner J., Riga A., O'Connor A., Zhang J., Collis J., Characterization of drawn and undrawn poly-L-lactide films by differential scanning calorimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 75 (2004) 257-268.
- [89] Ming H., Pan K., Liu Y., Li H., He X., Ming J., Ma Z., Kang Z., *Journal of Crystal Growth*, 2011, 327. 251-257.
- [90] Cárdenas G., Diaz J., Melendez M., Cruzat C., García A., *Polymer Bulletin*, 2009, 62. 511-524.
- [91] S. Giuffrida, L. L. Costanzo, G. Ventimiglia, C. Bongiorno, *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, 10. 1183-1192.
- [92] Sato S., Gondo D., Wada T., Kanehashi S., Nagai K., *Effects of various liquid organic solvents on solvent-induced crystallization of amorphous poly(lactic acid) film*, *Journal of Applied Polymer Science*, p.p. 1607-1617, 2012.
- [93] Gonçalves C., Coutinho J., Marrucho I, Optical properties in; Auras R., Lim L-T., Selke S., Tsuji H. (Eds.), *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Application*, Wiley, New Jersey, 2010; Chapter 8, pp. 100-110.
- [94] Ghosh S., Khastgir D., Bhowmick A., Mukunda P., *Thermal degradation and ageing of segmented polyamides*, *Polymer degradation and stability*, p.p. 427-436, 2000.
- [95] Borovkov V., Jiang M., Fu Y., *Investigation of copper carbonyl species formed upon CO adsorption on copper exchanged zeolites by diffuse reflectance FTIR*, *J. Phys. Chem. B*, Vol 103, p.p. 5010-5019, 1999.
- [96] Scarano D., Bordiga S., Lambertu C., Spoto G., Ricchiardi G., Zecchina A., Otero C., *FTIR study of the interaction of CO with pure and silica-supported copper(I) oxide*, Vol. 411, p.p. 272-285, 1998.
- [97] Lim L., Cink K., Vanyo T., Processing of poly(lactic acid) in; Auras R., Lim L-T., Selke S., Tsuji H. (Eds.), *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Application*, Wiley, New Jersey, 2010; Chapter 14, pp. 191-213.
- [98] Yu B., Wang M., Sun H., Zhu F., Han J., Bhat G., Preparation and properties of poly(lactic acid)/magnetic Fe₃O₄ composites and nonwovens, *RSC Advances*, 7 (2017) 41929-41935.

- [99] Ling X., Spruiell J., Analysis of the complex thermal behavior of poly(L-lactic acid) film. I. Samples crystallized from the glassy state, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 44 (2006) 3200-3214.
- [100] Vuillaume P., Vachon A., Grey W., Pepin K., Zhang C., *Compatibilisation of various PLA/thermoplastic elastomer blends with diisocyanate coupling agent*, Vol. 47, p.p. 95-105, 201.
- [101] Jiménez, M., Gómez M., Bolea E., Laborda F., Castillo J., *An approach to the natural and engineered nanoparticles analysis in the environment by inductively coupled plasma mass spectrometry*, *International Journal of Mass Spectrometry*, Vol. 307, p.p. 99-104, 2011.
- [102] Rojas-Gutierrez P., DeWolf C., Capobianco J., *Formation of a Supported Lipid Bilayer on Faceted LiYF₄:Tm³⁺/Yb³⁺ Upconversion Nanoparticles*, Part. Part. Syst. Charact., Vol. 33, p.p. 865-870, 2016.