

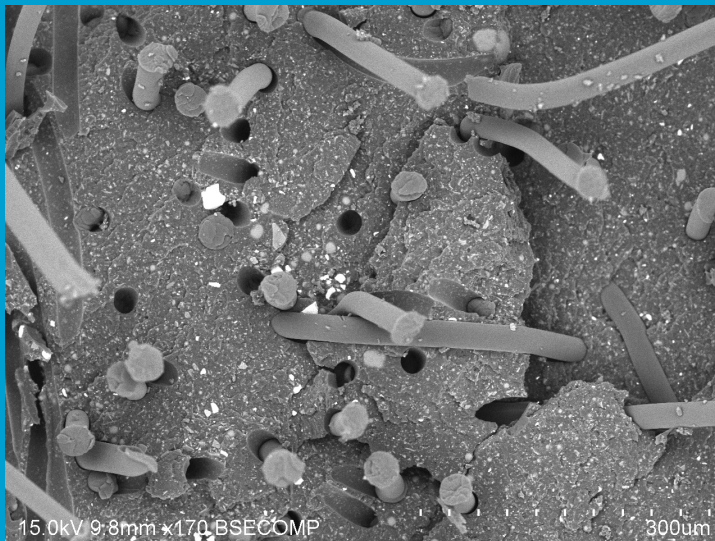
AEMAC

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE MATERIALES COMPUESTOS

MATERIALES COMPUESTOS 15

ACTAS DEL XI CONGRESO NACIONAL
DE MATERIALES COMPUESTOS

Móstoles (Madrid), 6, 7 y 8 de julio de 2015



Editores:

Alejandro Ureña Fernández (URJC)

Jacinto Tortosa Lozano (FIDAMC)

Josep Costa Balanzat (AEMAC)

AEMAC

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE MATERIALES COMPUESTOS



MATERIALES COMPUESTOS 15

**ACTAS DEL XI CONGRESO NACIONAL
DE MATERIALES COMPUESTOS**

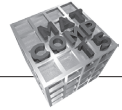
Móstoles (Madrid), 6, 7 y 8 de julio de 2015

Editores:

Alejandro Ureña Fernández (URJC)

Jacinto Tortosa Lozano (FIDAMC)

Josep Costa Balanzat (AEMAC)



AEMAC, JUNTA DIRECTIVA

Presidente:

Josep Costa Balanzat
Universidad de Girona

Secretario General:

Carlos Daniel González Martínez
Imdea Materiales

Vocales:

Enrique Barbero Pozuelo
Universidad Carlos III de Madrid

Alfonso Corz Rodríguez
Universidad de Cádiz

Alfredo Güemes Gordo
Universidad Politécnica de Madrid

Maria Lluïsa MasPOCH
Universidad Politécnica de Cataluña

Federico París Carballo
Universidad de Sevilla

José María Pastor Barajas
Universidad de Valladolid

José Luis Pérez Aparicio
Universidad Politécnica de Valencia

Jacinto Tortosa Lozano
FIDAMC

Alejandro Ureña Fernández
Universidad Rey Juan Carlos

Jaime A. Viña Olay
Universidad de Oviedo

COMITÉ ORGANIZADOR DEL CONGRESO

Presidente:

Alejandro Ureña (URJC)
Jacinto Tortosa (FIDAMC)
Josep Costa (AEMAC)

Secretaría:

María Sánchez (URJC)
Cristina Alia (FIDAMC)

Vocales:

Joaquín Rams (URJC)
Silvia González-Prolongo (URJC)
Mónica Campo (URJC)
Alberto Jiménez-Suárez (URJC)
Sofía Delgado (FIDAMC)
Silvia Lazcano (Airbus Group)

Depósito Legal: M-20088-2015

ISBN: 978-84-697-0406-6

Producción: PIXEL CPG



Universidad
Rey Juan Carlos
Servicio de Publicaciones



Mejora de la estabilidad térmica del ácido poliláctico mediante dispersión de nanoarcillas modificadas

F. Carrasco¹, J.J. Bou², O.O. Santana³,
M.A. Sánchez-Soto³, J. Cailloux³, M.L.L. MasPOCH³

¹Departamento de Ingeniería Química, Universitat de Girona, España.

²Departamento de Ingeniería Química, Universitat Politècnica de Catalunya, España

³Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya, España

RESUMEN

Se ha desarrollado una nueva ecuación analítica general para el estudio de la cinética de descomposición térmica de nanocompuestos de ácido poliláctico y montmorillonita modificada con un catión orgánico. Este novedoso método integral consiste en incluir una forma modificada de la ecuación de Sestak-Berggren, $f(\alpha) = c(1 - \alpha)^n \alpha^m$, en la ecuación analítica general. Este procedimiento es netamente mejor que el que utiliza cinéticas convencionales de orden n , cuya función de la conversión es: $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$. También se han optimizado los valores de m y n teniendo en cuenta el conjunto de experimentos llevados a cabo a diferentes velocidades de calentamiento ($\beta = 1, 2, 4$ y 8 K/min) y a velocidad de reacción constante ($r = 0.004$ min⁻¹). Los parámetros cinéticos se han comparado con los obtenidos por métodos cinéticos diferenciales e isoconversionales convencionales. Se ha podido demostrar que la dispersión de nanoarcillas en la matriz de ácido poliláctico conduce a materiales térmicamente más estables. Además, el nanocompuesto con 0.5% de nanoarcilla ha resultado ser más resistente a la degradación térmica que el que contiene 2.5%, debido a la presencia de agregados en este último.

PALABRAS CLAVE: Ácido poliláctico, nanoarcilla, descomposición térmica, cinética mejorada, energía de activación.

1. INTRODUCCIÓN

La degradación térmica del ácido poliláctico (PLA) es un proceso complejo, que implica diversos tipos de fenómenos: reacciones de rotura aleatoria de cadenas, despolimerización, degradación oxidativa, transesterificaciones intra e intermoleculares, hidrólisis, eliminación pirolítica y reacciones radicalarias [1]. Con el fin de reducir la degradación de la arquitectura molecular de los polímeros que se someten a procesos térmicos en su manufactura, se ha propuesto añadir nanorrefuerzos, tales como nanopartículas de montmorillonita modificada con cationes orgánicos (OMMT). De esta manera, es posible abaratar el coste del producto final y mejorar sus propiedades mecánicas y térmicas, todo ello sin modificar las condiciones operatorias de procesado. La modelización de la degradación térmica utiliza a menudo ecuaciones cinéticas de primer orden o de orden n . Ahora bien, la complejidad de los procesos moleculares hace



que dicha hipótesis no sea la más adecuada. Por este motivo, se han substituido tales ecuaciones cinéticas por otras que contienen dos parámetros (n y m), en lugar de uno solo (n). Así pues, se ha introducido una forma modificada de la ecuación de Sestak-Berggren [2] en la ecuación analítica general (GAE), desarrollada por Carrasco [3], con el fin de llegar a una nueva ecuación cinética más representativa.

2. MODELIZACIÓN CINÉTICA

Las funciones de la conversión para un modelo cinético de orden n y para aquel resultante de la aplicación de una forma modificada de la ecuación de Sestak-Berggren son las siguientes:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (1)$$

$$f(\alpha) = c (1 - \alpha)^n \alpha^m \quad (2)$$

La ecuación a utilizar por el procedimiento diferencial convencional para una reacción de orden n es la siguiente:

$$\ln \left(\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{f(\alpha)} \right) = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (3)$$

Por otro lado, al introducir funciones de la conversión (ec. 1 y 2) en la ecuación analítica general (que es un procedimiento cinético integral), resultan las siguientes expresiones, que permiten calcular los parámetros cinéticos de la descomposición térmica:

$$\ln \left[\beta \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1 - n) T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)} \right] = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (4)$$

$$\ln \left[\beta \frac{\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n} + \frac{\alpha^{1-m}}{1 - m}}{T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)} \right] = \ln \frac{cAR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (5)$$

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Se ha utilizado un tipo comercial de ácido poliláctico (PLA 2002D, Natureworks®), con las siguientes propiedades: densidad relativa = 1.24, contenido en monómero D = 4.25%, contenido en monómero residual = 0.3%, temperatura de fusión normal = 153°C y temperatura de transición vítrea = 58°C. El nanorrelleno (OMMT) es montmorillonita (Cloisite® 30B, Southern Clay Products), modificada con un catión orgánico $[N(CH_3)(C_2H_4OH)_2R]^+$, donde R es un radical alifático de 16-18 átomos de carbono.



La primera etapa del proceso de fabricación fue la producción de un masterbatch en una extrusora de doble husillo corrotativa, que opera a 80 rpm, con un tiempo de residencia de 150 s y un perfil de temperatura de 145-195°C. Tras la granulación y el secado, se introdujo el granulado en la extrusora con el fin de homogeneizar el nanocompuesto. A continuación, se introdujo en la extrusora el masterbatch homogeneizado con PLA con el fin de preparar materiales con las siguientes composiciones finales: 0.5 y 2.5% en peso de OMMT.

Los análisis termogravimétricos se realizaron en una atmósfera inerte, con un flujo de N_2 de 70 mL/min. Se llevaron a cabo experimentos a varias velocidades de calentamiento ($\beta = 1, 2, 4$ y 8 K/min) y también en condiciones de velocidad de reacción constante ($r = 0.004 \text{ min}^{-1}$). La masa de las muestras fue aproximadamente de 9 mg.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra las curvas de conversión experimentales del nanocompuesto a 2.5% de OMMT a diferentes velocidades de calentamiento ($\beta = 1, 2, 4$ y 8 K/min) y a velocidad de reacción constante (CRTA) de $r = 0.004 \text{ min}^{-1}$. La forma de las curvas a las diferentes velocidades de calentamiento indica claramente que la descomposición del nanocompuesto tiene lugar en un solo estadio.

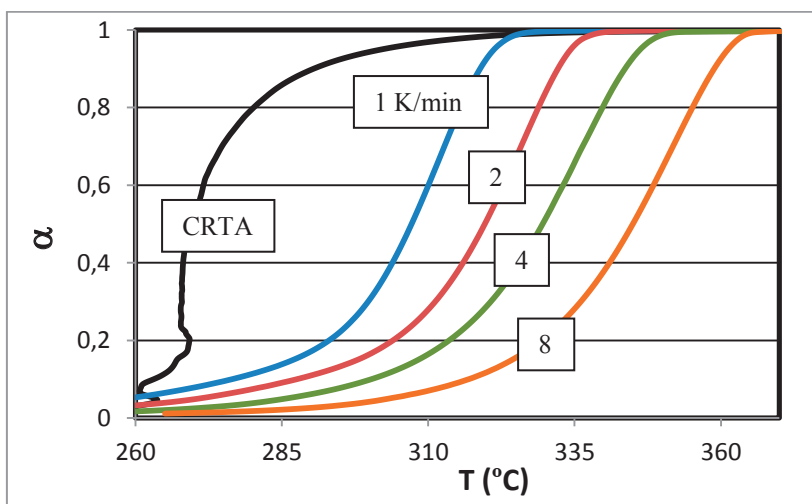


Fig. 1. Variación de la conversión con la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento y a velocidad de reacción constante (CRTA).

A partir de las curvas termogravimétricas, es posible determinar temperaturas características de la descomposición térmica, como, por ejemplo, la temperatura inicial de descomposición (T_5), que es un parámetro fundamental, ya que establece la estabilidad térmica de la matriz y de los nanocompuestos (véase tabla 1). El nanocompuesto al 0.5% de OMMT tiene mayor estabilidad térmica que la matriz de PLA, tal como demuestran los resultados de temperatura inicial de descomposición. Sin



embargo, el nanocompuesto al 2.5% de OMMT es menos estable térmicamente que la matriz polimérica. Esto es debido a la formación de agregados, que presentan menor estabilidad térmica y son consecuencia de una dispersión deficiente y no homogénea de las nanopartículas. Por ejemplo, a 4 K/min, el nanocompuesto al 0.5% de OMMT tiene una temperatura inicial de descomposición 12°C superior a la del PLA, mientras que la del nanocompuesto al 2.5% es 5°C inferior a la del PLA.

Tabla 1. Temperaturas características de descomposición térmica.

β (K/min)	T_5 (°C)			T_m (°C)		
	PLA	NC0.5%	NC2.5%	PLA	NC0.5%	NC2.5%
1	270.3	273.4	258.5	311.9	312.3	312.4
2	283.2	290.2	270.8	322.5	328.9	326.2
4	290.7	302.7	285.7	330.5	339.4	335.9
8	309.3	310.9	303.3	346.4	343.8	351.6

La figura 2 ilustra la bondad del modelo cinético que utiliza la derivada de la conversión (i.e. método diferencial) para una reacción de orden n (ec. 3), mientras que la figura 3 muestra los resultados obtenidos al incorporar una forma modificada de la ecuación de Sestak-Berggren en la ecuación analítica general (ec. 5). A la vista de las rectas de regresión, resulta claro que el ajuste de los datos experimentales es notoriamente mejor al utilizar el último modelo (ec. 5). En ambos casos, la energía de activación se obtiene a partir de la pendiente de la recta de regresión. Por consiguiente, el nuevo modelo cinético que se presenta en este trabajo consigue excelentes ajustes para el conjunto de experimentos a diferentes velocidades de calentamiento, lo que lo hace más universal.

La tabla 2 compara los valores de energía de activación obtenidos mediante la ecuación analítica general (GAE) con métodos cinéticos convencionales.

Tabla 2. Comparación de valores de energía de activación obtenidos mediante diferentes métodos cinéticos.

Método	E (kJ/mol)		
	PLA	NC0.5%	NC2.5%
Kissinger	171	140	154
Friedman	168 ± 4	160 ± 10	154 ± 3
Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	162 ± 6	137 ± 6	158 ± 3
Diferencial + $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$	165	162	155
Diferencial + $f(\alpha) = c(1 - \alpha)^n \alpha^m$	166	161	155
GAE + $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$	168	150	164
GAE + $f(\alpha) = c(1 - \alpha)^n \alpha^m$	161	140	157

De estos resultados se infiere que la energía de activación obtenida mediante la ecuación analítica general mejorada (ec. 5) es estadísticamente la misma que la calculada mediante el método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa. Los mejores valores de la energía de activación, evaluados mediante la ecuación analítica general (GAE) que incorpora una forma modificada de la ecuación de Sestak-Berggren, son los siguientes: 161 kJ/mol (156-168 kJ/mol por medio del método de FWO) para el PLA,



140 kJ/mol (131-143 kJ/mol) para el nanocompuesto al 0.5% de OMMT y 157 kJ/mol (155-161 kJ/mol) para el nanocompuesto al 2.5% de OMMT. Aunque la energía de activación para el nanocompuesto al 0.5% de OMMT ha resultado ser inferior, su estabilidad térmica es superior, ya que el proceso de degradación térmica tiene lugar a temperaturas superiores. También, a partir de estas curvas, ha sido posible visualizar la menor estabilidad térmica del nanocompuesto al 2.5% de OMMT. La mayor proporción de nanopartículas provoca la formación de agregados, tal como se ha puesto de manifiesto a través de la difracción de rayos X (XRD) y de la microscopía electrónica de barrido (SEM) [4]. Tales agregados son responsables de la aparición de zonas lábiles en la arquitectura molecular del nanocompuesto.

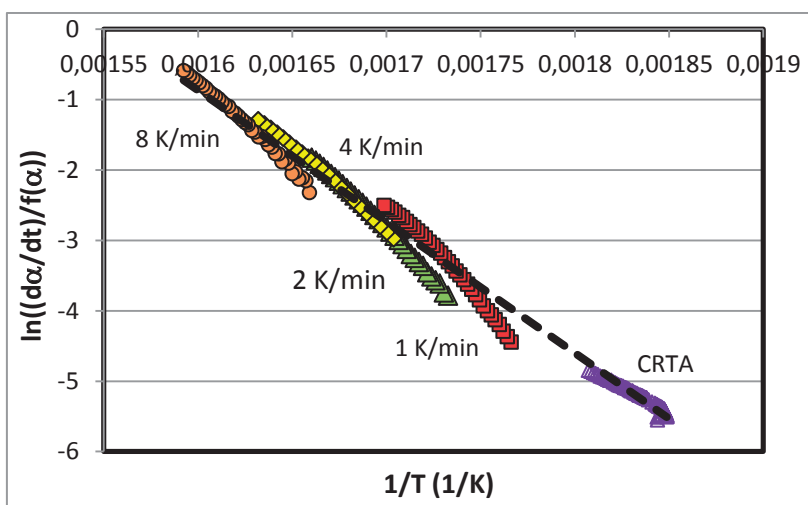


Fig. 2. Modelo cinético diferencial para una reacción de orden n,

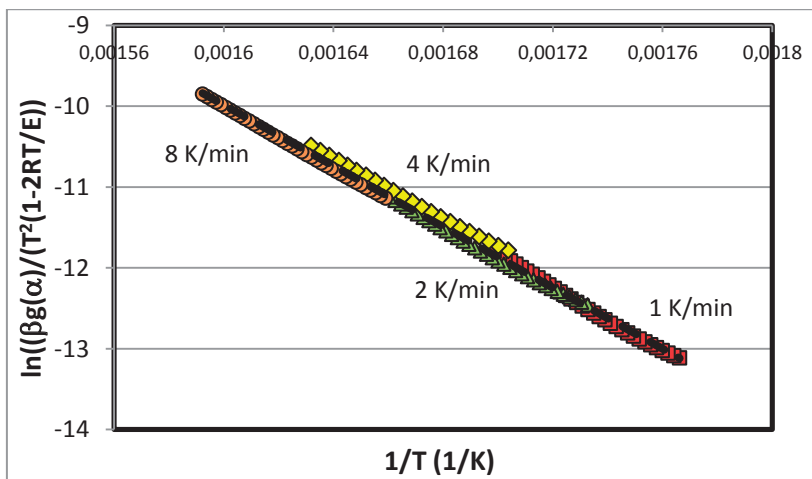
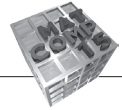


Fig. 3. Modelo cinético que incorpora una forma modificada de la ecuación de Sestak-Berggren en la ecuación analítica general.



5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha aplicado una mejora de la ecuación analítica general para estudiar la degradación térmica del ácido poliláctico (PLA) y de sus nanocompuestos con nanoarcillas modificadas con un catión orgánico (OMMT). Este nuevo método consiste en incluir una forma modificada de la ecuación de Sestak-Berggren, $f(\alpha) = c(1 - \alpha)^n \alpha^m$, en la ecuación analítica general (GAE), que es un procedimiento integral para analizar datos termogravimétricos. Las energías de activación determinadas por este novedoso método han sido las siguientes: 161 kJ/mol para el PLA, 140 kJ/mol para el nanocompuesto al 0.5% de OMMT y 157 kJ/mol para el nanocompuesto al 2.5% de OMMT. La comparación de estos valores con los obtenidos por procedimientos diferenciales e isoconversionales convencionales ha permitido concluir que el método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa conduce a resultados estadísticamente similares. Las curvas termogravimétricas han mostrado una mayor estabilidad térmica del nanocompuesto al 0.5% de OMMT, respecto de la matriz polimérica de PLA. Ahora bien, el nanocompuesto al 2.5% de OMMT ha resultado ser menos estable térmicamente que el PLA, debido a la formación de agregados, al ser mayor la proporción de nanopartículas. La estabilidad térmica, determinada a través de la temperatura inicial de descomposición, ha corroborado estos hallazgos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado dentro del marco del proyecto MAT2013-40730-P, financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España.

REFERENCIAS

1. CARRASCO, F., PÉREZ-MAQUEDA, L.A., SANTANA, O.O. Y MASPOCH, M.LI. (2014). Enhanced general analytical equation for the kinetics of the thermal degradation of poly(lactic acid)/montmorillonite nanocomposites driven by random scission. *Polym, Degrad. Stab.*, 101, pp. 52-59.
2. SESTAK, J. Y BERGGREN, G. (1971). Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increased temperature. *Thermochim. Acta.*, 3, pp. 1-12.
3. CARRASCO, F. (1993). The evaluation of kinetic parameters from thermogravimetric data: Comparison between established methods and the general analytical equation. *Thermochim. Acta.*, 213, pp. 115-134.
4. CARRASCO, F., GÁMEZ-PÉREZ, J., SANTANA, O.O. Y MASPOCH, M.LI (2011). Processing of poly(lactic acid)/organomontmorillonite nanocomposites: Microstructure, thermal stability and kinetics of the thermal decomposition. *Chem. Eng. J.*, 178, pp. 451-460.