
Mejora de la resistencia térmica del ácido poliláctico obtenido por extrusión reactiva al añadir nanoarcillas

F. Carrasco^{1*} y M.LI. Maspoch²

¹Departamento de Ingeniería Química. Universitat de Girona, C/ Maria Aurèlia Capmany, 61, 17003 Girona (España)

²Centre Català del Plàstic. Universitat Politècnica de Catalunya, C/ Colom, 114, 08222 Terrassa (España)

Enhancement of the thermal resistance of poly(lactic acid) obtained by reactive extrusion by adding nanoclays

Millora de la resistència tèrmica de l'àcid polilàctic obtingut per extrusió reactiva per addició de nanoargiles

Recibido: 26 de julio de 2016; revisado: 30 de septiembre de 2016; aceptado: 14 de octubre de 2016

SUMMARY

In the present work, poly(lactic acid) sheets (with a nominal width of 1 mm) reinforced with organically modified montmorillonite (with a mass content of 2.5%) have been manufactured through a reactive extrusion process. A chain extensor (with a mass content of 0.5%) has been used in order to improve poly(lactic acid) properties. The kinetics of the thermal degradation has been analyzed by means of the general analytical equation. Various empirical and theoretical solid-state mechanisms have been tested to elucidate the best kinetic model. In order to reach this goal, master plots have been constructed by means of standardized conversion functions. Given that it is not always easy to visualize the best accordance between experimental and theoretical values of standardized conversion functions, a new index, based on integral mean errors, has been developed to quantitatively discern the best mechanism. By doing that, it has been possible to ascertain that random scission of macromolecular chains was the best kinetic model. The presence of nanoparticles has been beneficial, thus enhancing the thermal resistance of poly(lactic acid).

Key words: poly(lactic acid); reactive extrusion; nanoclays; kinetic models; general analytical equation; random scission; error index.

RESUMEN

En este trabajo se han fabricado, mediante extrusión reactiva, láminas de 1 mm de espesor de ácido poliláctico y de su nanocompuesto con un 2.5% en masa de montmorillonita organomodificada. En este proceso de extrusión reactiva se ha utilizado un extensor de cadena, al 0.5% en masa, con el fin de mejorar las propiedades de estos materiales. Se ha empleado la ecuación analítica general para evaluar los parámetros cinéticos de la descomposición térmica del ácido poliláctico y de su nanocompuesto.

Se han analizado diferentes mecanismos empíricos y teóricos de reacciones en estado sólido con el fin de elucidar cuál es el mejor modelo cinético. Para alcanzar este objetivo, se han construido las curvas patrón de las funciones de conversión estandarizadas. Puesto que estas curvas patrón suministran información tan solo cualitativa, se ha propuesto un nuevo índice cuantitativo, basado en el error medio integral (EMI) entre los valores teóricos y experimentales de la función de conversión estandarizada. De esta forma, ha podido demostrarse que el mejor modelo cinético teórico es el de escisión aleatoria de cadenas moleculares. La presencia de nanopartículas ha sido beneficiosa, al mejorar la resistencia a la degradación térmica del ácido poliláctico.

Palabras clave: ácido poliláctico; extrusión reactiva; nanoarcillas; modelos cinéticos; ecuación analítica general; escisión aleatoria; índice de error.

RESUM

En aquest treball s'han fabricat, mitjançant extrusió reactiva, làmines d'1 mm de gruix d'àcid polilàctic i del seu nanocompost amb un 2.5% en massa de montmorillonita organomodificada. En aquest procés d'extrusió reactiva s'ha fet servir un extensor de cadena, al 0.5% en massa, amb l'objectiu de millorar les propietats d'aquests materials. S'ha aplicat l'equació analítica general per avaluar els paràmetres cinètics de la descomposició tèrmica de l'àcid polilàctic i del seu nanocompost. S'han analitzat diversos mecanismes empírics i teòrics de reaccions en estat sòlid per tal d'elucidar quin és el millor model cinètic. Per assolir aquest objectiu, s'han construït les corbes patró de les funcions de conversió estandaritzades. Com que aquests corbes patró subministren només informació qualitativa, s'ha proposat un nou índex quantitatiu, basat en l'error mitjà integral (EMI) entre els valors teòrics i experimentals

Autor para la correspondencia: felix.carrasco@udg.edu

de la funció de conversió estandarditzada. D'aquesta manera s'ha pogut demostrar que el millor model cinètic és el d'escissió aleatòria de cadenes moleculars. La presència de nanopàrticules ha estat beneficiosa en millorar la resistència a la degradació tèrmica de l'àcid polilàctic.

Paraules clau: àcid polilàctic; extrusió reactiva; nanoarçilles; models cinètics; equació analítica general; escissió aleatòria; índex d'error.

INTRODUCCIÓN

A lo largo de la pasada década, los nanocompuestos de polímero y silicatos laminados han generado un gran interés en la Ciencia y la industria por sus aplicaciones en el sector de envasado. Entre las arcillas comercialmente disponibles, las montmorillonitas organomodificadas (OMMT) son las que han gozado de mayor atención. Las nanoarcillas exfoliadas han conseguido mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de la matriz polimérica. Por otro lado, los biopolímeros, tales como el ácido poliláctico (PLA), han ganado popularidad al poseer altos valores de resistencia mecánica y excelentes módulos de elasticidad. Aunque las nanoarcillas consiguen mejorar las propiedades reológicas, térmicas, mecánicas y de fractura de la matriz polimérica, también actúan como catalizadores de la degradación térmica durante su procesado. Por esto motivo, la extrusión reactiva, que se realiza en presencia de un extensor de cadena, se ha convertido en una excelente herramienta, ya que consigue disminuir la degradación térmica durante el procesado e, incluso, promueve un incremento del peso molecular medio de la matriz polimérica, lo cual conduce a una mejora de sus prestaciones.

La creciente importancia comercial de los polímeros ha evocado un interés continuo en su estabilidad térmica. La modelización cinética de la descomposición térmica de materiales poliméricos es crucial para predecir el comportamiento térmico en diferentes condiciones de trabajo [1-14]. Para ello se requiere el conocimiento del triplete cinético (factor preexponencial, energía de activación y modelo cinético, $f(\alpha)$). Este último parámetro, también conocido como función de la conversión, es una expresión algebraica que está asociada al modelo físico que describe la cinética de la reacción en estado sólido. Es preciso remarcar que el conocimiento del modelo cinético y del mecanismo reaccional de la degradación térmica de macromoléculas es muy útil en el campo de la estabilidad térmica de polímeros [15-20]. Así pues, el objetivo del presente artículo ha consistido en estudiar la mejora de la estabilidad térmica del PLA al incorporar un extensor de cadena y nanoarcillas, y en determinar el modelo cinético que mejor describe las reacciones de descomposición térmica del polímero y de su nanocompuesto. Para ello, se han analizado diferentes modelos cinéticos: a) modelos teóricos convencionales (R1, F1, D1, R2, F2, D2, R3, F3 y D3) y no convencional (escisión aleatoria de cadenas moleculares); b) modelos empíricos (orden n y autocatalítico). Una vez determinado el mejor modelo cinético, será posible evaluar correctamente los parámetros cinéticos (energía de activación y factor preexponencial) del proceso degradativo.

CONSIDERACIONES TEÓRICAS

La velocidad de una reacción en estado sólido se describe habitualmente mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

donde k es la constante cinética, A es el factor preexponencial, R es la constante universal de los gases ideales, E es la energía de activación, α es el grado de conversión, T es la temperatura y $f(\alpha)$ es la función de la conversión, que tiene en cuenta la dependencia de la velocidad de reacción con el grado de conversión.

Reordenando la ecuación (1), se obtiene la siguiente ecuación diferencial, que servirá para efectuar el análisis cinético diferencial:

$$\ln\left(\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{f(\alpha)}\right) = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (2)$$

Al integrar la ecuación (1) y truncar la serie infinita al segundo término, se obtiene la ecuación integral para experimentos llevados a cabo a velocidad de calentamiento constante (β). Dicha ecuación se denomina ecuación analítica general, desarrollada por Carrasco en 1993 [21]:

$$\ln\left[\beta \frac{g(\alpha)}{T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)}\right] = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (3)$$

donde:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (4)$$

La tabla 1 muestra las ecuaciones utilizadas para el análisis de regresión lineal correspondientes a los mecanismos reaccionales en estado sólido, habitualmente encontrados en la literatura. Las funciones de la conversión, $f(\alpha)$, asumen modelos ideales que no tienen por qué corresponder exactamente con lo que acaece en sistemas reales. Con el fin de superar esta limitación, se propusieron modelos cinéticos empíricos para la degradación térmica del PLA y de sus nanocompuestos [22]: orden n y autocatalítico, como se ilustra en la tabla 2.

Los exponentes $n = 0.550$ (para una cinética de orden n), y $n = 0.771$ y $m = 0.244$ (para una cinética autocatalítica) se optimizaron previamente para la descomposición térmica del PLA [22]. Por otro lado, la tabla 2 contiene también un nuevo mecanismo teórico: la escisión aleatoria de cadenas moleculares para $L = 2$, donde L es la longitud mínima del polímero que no es volátil. Para $L \geq 3$, se obtiene una ecuación implícita, que requiere iteración. Por medio de las ecuaciones 2-4, es posible determinar los valores de la energía de activación y del factor preexponencial para cada uno de los modelos cinéticos, anteriormente reseñados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Se ha utilizado un grado comercial de ácido poliláctico PD,L-LA (PLA 4032D®), suministrado por NatureWorks (Bélgica). Las características de este polímero son las siguientes: contenido en enantiómero D = 98%, peso molecular medio $M_w = 181$ kDa, índice de polidispersi-

Tabla 1. Ecuaciones cinéticas diferenciales e integrales para varios mecanismos teóricos convencionales de reacciones en estado sólido.

Mecanismo	$f(\alpha)$	Análisis cinético diferencial	Ecuación analítica general
R1	1	$\ln \left[\beta \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$	$\ln \left[\beta \frac{\alpha}{T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)} \right] = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$
R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$\ln \left[\beta \frac{\frac{d\alpha}{dT}}{2(1-\alpha)^{1/2}} \right] = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$	$\ln \left[\beta \frac{1-(1-\alpha)^{1/2}}{T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)} \right] = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$
R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$\ln \left[\beta \frac{\frac{d\alpha}{dT}}{3(1-\alpha)^{2/3}} \right] = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$	$\ln \left[\beta \frac{1-(1-\alpha)^{1/3}}{T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)} \right] = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$
F1	$(1-\alpha)$	$\ln \left[\beta \frac{\frac{d\alpha}{dT}}{(1-\alpha)} \right] = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$	$\ln \left[\beta \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)} \right] = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$
F2	$(1-\alpha)^2$	$\ln \left[\beta \frac{\frac{d\alpha}{dT}}{(1-\alpha)^2} \right] = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$	$\ln \left[\beta \frac{\left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right)}{T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)} \right] = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$
F3	$(1-\alpha)^3$	$\ln \left[\beta \frac{\frac{d\alpha}{dT}}{(1-\alpha)^3} \right] = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$	$\ln \left[\beta \frac{(1-\alpha)^{-2} - 1}{2T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)} \right] = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$
D1	$\frac{1}{2\alpha}$	$\ln \left[2\beta \alpha \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$	$\ln \left[\beta \frac{\alpha^2}{T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)} \right] = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$
D2	$\frac{1}{-\ln(1-\alpha)}$	$\ln \left[-\beta \ln(1-\alpha) \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$	$\ln \left[\beta \frac{(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha}{T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)} \right] = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$
D3	$\frac{3(1-\alpha)^{2/3}}{2[1-(1-\alpha)^{1/3}]}$	$\ln \left[\beta \frac{2[1-(1-\alpha)^{1/3}]}{3(1-\alpha)^{2/3}} \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$	$\ln \left[\beta \frac{1+(1-\alpha)^{2/3} - 2(1-\alpha)^{1/3}}{T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)} \right] = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$

Tabla 2. Ecuaciones cinéticas diferenciales e integrales para modelos cinéticos empíricos (orden n y autocatalítico) y un nuevo mecanismo teórico (escisión aleatoria de cadenas).

Función de la conversión $f(\alpha)$	Análisis cinético diferencial	Ecuación analítica general
Orden n $(1-\alpha)^n$	$\ln \left[\beta \frac{\frac{d\alpha}{dT}}{(1-\alpha)^n} \right] = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$	$\ln \left[\beta \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)} \right] = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$
Autocatalítico $(1-\alpha)^n \alpha^m$	$\ln \left[\beta \frac{\frac{d\alpha}{dT}}{(1-\alpha)^n \alpha^m} \right] = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$	$\ln \left[\beta \frac{1-(1-\alpha)^{1-n} + \frac{\alpha^{1-m}}{1-m}}{T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)} \right] = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$
Escisión aleatoria ($L = 2$) $2(\alpha^{1/2} - \alpha)$	$\ln \left[\beta \frac{\frac{d\alpha}{dT}}{(\alpha^{1/2} - \alpha)} \right] = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$	$\ln \left[\beta \frac{-\ln(1-\alpha^{1/2})}{T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)} \right] = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$

dad = 2, temperatura de transición vítrea $T_g = 60^\circ\text{C}$ y temperatura de fusión $T_m = 170^\circ\text{C}$. Las nanoarcillas (Cloisite 30B®), orgánicamente modificadas con grupos radicales de alquilamonio de peso molecular medio $M_w = 404.8$ D se adquirieron, en forma de polvo, a Southern Clay Products (EE.UU.). El extensor de cadena (Joncryl-ADR-4300F®) es un oligómero epoxídico, que fue suministrado, en forma de copos, por BASF (Alemania). Sus características son

las siguientes: temperatura de transición vítrea $T_g = 56^\circ\text{C}$, peso molecular medio $M_w = 5443$ Da y peso equivalente de grupos epoxi = 433 Da [23-24].

Fabricación de los masterbatch

Inicialmente se prepararon dos masterbatch con el fin de evitar los problemas de manipulación y procesado de las nanoarcillas y del extensor de cadena. La mezcla en es-

tado fundido del ácido poliláctico con las nanoarcillas se llevó a cabo en una extrusora de tornillo sinfín de doble husillo de 25 mm de diámetro y ratio L/D = 36 (KNETER 25X24D, COLLIN) con el objeto de fabricar un masterbatch de OMMT al 10%. El perfil de temperaturas fue: 140°C en la zona de alimentación, 160°C en la zona de fundido y 165°C en la zona final. El tiempo de residencia fue de 1.5 min y la velocidad del husillo de 120 rpm. El extrudato obtenido se enfrió en agua fría y se granuló.

Una extrusora de simple husillo de 30 mm de diámetro y ratio L/D = 25 (IQAP-LAP E30-25D, IQAP Technologies) se utilizó para fabricar un masterbatch de ácido poliláctico y extensor de cadena al 5%. El perfil de temperaturas fue: 130°C en la zona de alimentación, 132°C en la zona de compresión y 135°C en la zona final. El tiempo de residencia fue de 1.0 min y la velocidad del husillo, de 60 rpm. Se aplicaron bajas temperaturas con el fin de evitar reacciones prematuras entre los grupos epoxi del extensor y los grupos funcionales del PLA. El extrudato obtenido se enfrió con agua fría y se granuló.

Proceso de extrusión reactiva en planta piloto

La granza de PLA y los masterbatch se mezclaron físicamente con el objeto de obtener dos mezclas distintas: 1) 0.5% de extensor de cadena (para procesar el PLA) y 2) 0.5% de extensor de cadena y 2.5% de OMMT (para procesar el nanocompuesto). Dichas mezclas se procesaron en una extrusora de tornillo sinfín de doble husillo, como la utilizada anteriormente. El perfil de temperaturas fue: 150°C en la zona de alimentación, 170°C en la zona de fusión y 175°C en la zona final. El tiempo de residencia fue de 4.5 min y la velocidad del husillo, de 40 rpm.

Se obtuvieron láminas de 1 mm de espesor y 100 mm de anchura en una calandria (TEACHLINE CR72T, COLLIN), cuyo rodillo operó a 50°C y una velocidad de rotación de 1.25 rpm. Finalmente, se aplicó un tratamiento térmico a las láminas en un horno a 60°C durante 40 min. A continuación, se enfriaron en agua a 0°C durante 15 min. Por fin, se almacenaron durante 1 semana antes de proceder a los análisis TGA.

Caracterización térmica

Los experimentos TGA se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico Mettler Toledo, modelo TGA-SDTA851. Las muestras de aproximadamente 20 mg se calentaron a la velocidad constante de 10 K/min desde la temperatura ambiente hasta 600°C, haciendo circular nitrógeno seco a un caudal de 40 mL/min. Los experimentos se llevaron a cabo por triplicado, con un error máximo del 1%.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra las curvas experimentales de la degradación térmica del PLA, obtenido por extrusión reactiva, con y sin la presencia de nanopartículas de organomontmorillonita, así como las del extensor de cadena y de la OMMT. La figura 2 ilustra la diferencia de estabilidad térmica del PLA preparado con o sin nanoarcillas. A partir de estas gráficas, se pudieron determinar varias temperaturas de descomposición: temperatura inicial de descomposición (T_5 : temperatura a la cual se pierde el 5% de masa), temperatura a la velocidad máxima de descomposición (T_m) y temperatura final de descomposición (T_{95} : temperatura a la cual se pierde el 95% de la masa).

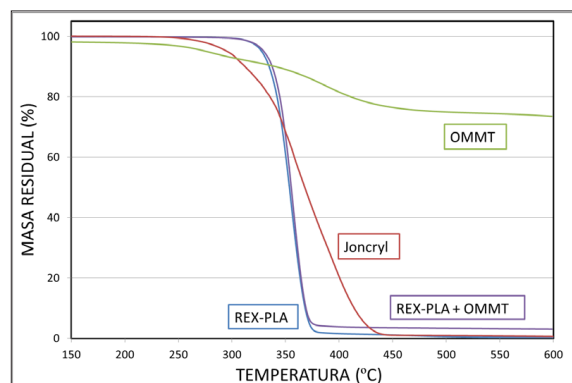


Figura 1. Curvas TGA del extensor de cadena (Joncryl), montmorillonita organomodificada (OMMT), ácido poliláctico obtenido por extrusión reactiva (REX-PLA) y su nanocompuesto (REX-PLA + OMMT).

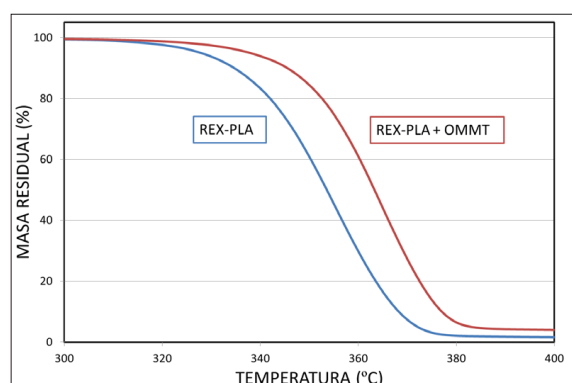


Figura 2. Curvas TGA del ácido poliláctico obtenido por extrusión reactiva (REX-PLA) y su nanocompuesto (REX-PLA + OMMT) en el intervalo de temperatura de 300-400°C.

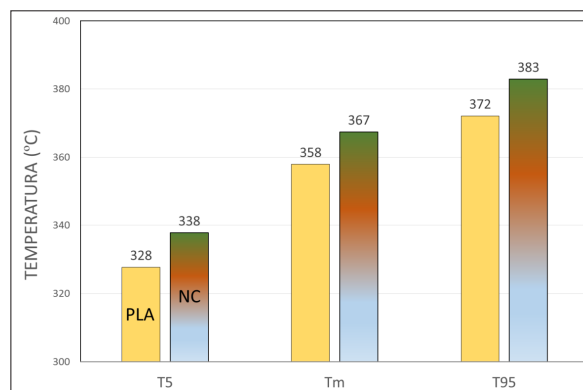


Figura 3. Temperaturas características: temperatura inicial de descomposición (T_5), temperatura a la velocidad máxima de descomposición (T_m) y temperatura final de descomposición (T_{95}).

La figura 3 contiene tales valores. La temperatura inicial de descomposición se incrementó de 328 a 338°C al añadir la nanoarcilla. (i.e. 10°C superior en el nanocompuesto). Por otro lado, la temperatura final de descomposición se incrementó de 372 a 383°C al añadir la nanoarcilla. (i.e. 11°C superior en el nanocompuesto). El grado de conversión a la velocidad máxima de conversión se mantuvo aproximadamente constante ($\alpha_m = 64$ y 66% para el polímero y su nanocompuesto). También se mantuvo prácticamente constante la derivada de la conversión a la velocidad máxima de des-

composición ($(d\alpha/dT)_m = 2.9 \cdot 10^{-2}$ y $3.2 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$). Las temperaturas iniciales de descomposición del extensor de cadena y de la OMMT fueron de 296 y 276°C, respectivamente. La masa residual del REX-PLA, REX-PLA+OMMT, extensor de cadena y OMMT fueron del 0.35, 3.1, 0.65 y 73.5%, respectivamente.

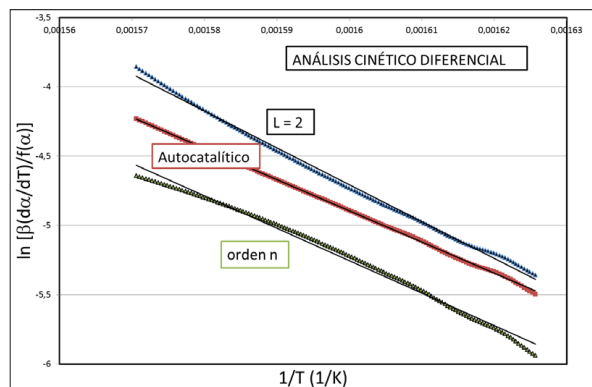


Figura 4. Análisis cinético diferencial correspondiente a la degradación térmica del ácido poliláctico obtenido por extrusión reactiva (REX-PLA), utilizando dos modelos cinéticos empíricos (orden n y autocatalítico) y un mecanismo teórico no convencional (escisión aleatoria de cadenas para $L = 2$).

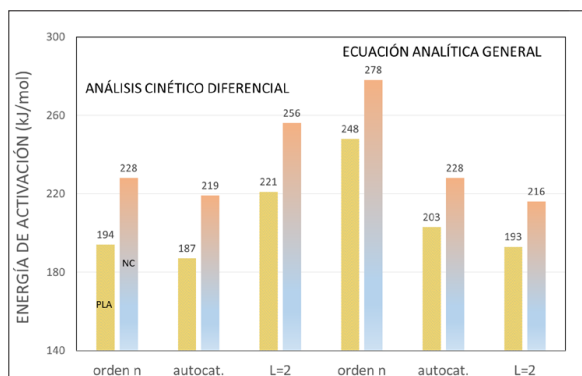


Figura 5 Valores de la energía de activación obtenidos mediante análisis cinético diferencial y a través de la ecuación analítica general, utilizando dos modelos cinéticos empíricos (orden n y autocatalítico) y un mecanismo teórico no convencional (escisión aleatoria de cadenas para $L = 2$) para el polímero (PLA) y el nanocompuesto (NC).

La figura 4 ilustra los resultados del análisis cinético diferencial para dos modelos cinéticos empíricos (orden n y autocatalítico) y para el mecanismo teórico no convencional de escisión aleatoria de cadenas. Se han aplicado los valores de $n = 0.550$ (orden n), y $n = 0.771$ y $m = 0.244$ (autocatalítico), calculados en un trabajo anterior para la descomposición térmica del PLA (sin extrusión reactiva) [22], con fines comparativos. El ajuste de los resultados experimentales fue excelente ($r^2 > 0.99$) para los tres modelos cinéticos, aunque el modelo autocatalítico fue el más satisfactorio. Estos resultados se aplican tanto al polímero como al nanocompuesto. Las energías de activación así calculadas fueron de 187-221 kJ/mol para el polímero y 219-256 kJ/mol para el nanocompuesto, como se ilustra en la figura 5. En todos los casos, la adición de nanopartículas condujo a energías de activación 32-35 kJ/mol superiores. El aumento de la energía de activación fue aproximadamente del 17% para todos los mecanismos reaccionales al añadir nanopar-

tículas. Estos resultados indican claramente el efecto protector contra la degradación térmica de las nanopartículas en presencia del extensor de cadena.

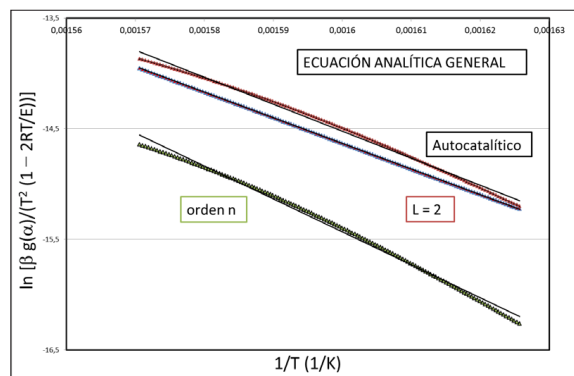


Figura 6. Análisis cinético integral por medio de la ecuación analítica general correspondiente a la degradación térmica del nanocompuesto (REX-PLA + OMMT) obtenido por extrusión reactiva, utilizando dos modelos cinéticos empíricos (orden n y autocatalítico) y un mecanismo teórico no convencional (escisión aleatoria de cadenas para $L = 2$).

La figura 6 ilustra los resultados obtenidos al utilizar la ecuación analítica general para los dos modelos cinéticos empíricos (orden n y autocatalítico) y el mecanismo teórico de escisión aleatoria de cadenas. Los resultados obtenidos fueron también excelentes ($r^2 > 0.99$) para estos tres modelos, aunque el modelo de escisión aleatoria fue más satisfactorio para el polímero y el modelo autocatalítico para el nanocompuesto. Los valores de la energía de activación así calculados fueron de 193-248 kJ/mol para el polímero y 216-278 kJ/mol para el nanocompuesto, como se muestra en la figura 5. En todos los casos, la adición de nanopartículas condujo a energías de activación 23-30 kJ/mol superiores. El aumento de la energía de activación fue aproximadamente del 12% para todos los mecanismos reaccionales al añadir nanopartículas. Vale la pena reseñar que la ecuación analítica general aplicada al mecanismo de escisión de cadena consiguió el mejor ajuste de los puntos experimentales en todo el intervalo de conversiones. En este caso, los valores de la energía de activación fueron de 193 y 216 kJ/mol para el polímero y el nanocompuesto, respectivamente. Varios autores han argumentado que reacciones térmicas e hidrolíticas pueden dar lugar a la rotura aleatoria de grupos éster [25-26]. Esto está de acuerdo con nuestros resultados cinéticos.

Al aplicar la ecuación analítica general a los mecanismos convencionales para reacciones en estado sólido del tipo R1, F1 y D1, tan solo se obtuvo un ajuste excelente ($r^2 > 0.99$) para el mecanismo F1. Al aplicar la ecuación analítica general a los mecanismos convencionales para reacciones en estado sólido del tipo R2, F2 y D2, el ajuste de los puntos experimentales fue excelente ($r^2 > 0.99$) para estos tres mecanismos. Al aplicar la ecuación analítica general a los mecanismos convencionales para reacciones en estado sólido del tipo R3, F3 y D3, el ajuste de los puntos experimentales fue excelente ($r^2 > 0.99$) para R3 y D3. Los valores de la energía de activación para todos los mecanismos teóricos convencionales estudiados en este trabajo (R1, F1, D1, R2, F2, D2, R3, F3 y D3) se muestran en la figura 7. A la vista de estos resultados, se concluye que los valores de la energía de activación

son de 203-527 kJ/mol para el polímero y de 228-589 kJ/mol para el nanocompuesto. Por consiguiente, la adición de nanopartículas contribuyó a un aumento de la energía de activación de 25-62 kJ/mol. El aumento de la energía de activación fue aproximadamente del 12% para todos estos mecanismos reaccionales al añadir nanopartículas.

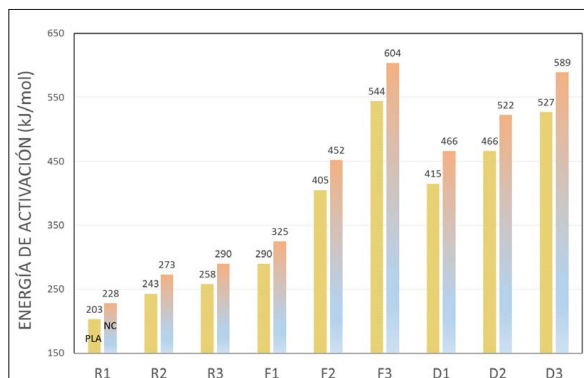


Figura 7. Valores de la energía de activación obtenidos mediante la ecuación analítica general, utilizando diferentes mecanismos teóricos convencionales para el polímero (PLA) y el nanocompuesto (NC).

En todos los casos analizados, el coeficiente de regresión fue superior a 0.984, lo cual significa que todos los mecanismos son adecuados, desde el punto de vista matemático, para representar la descomposición térmica del PLA obtenido por extrusión reactiva y de su nanocompuesto con OMMT. Esto significa que es necesario encontrar un método que permita discernir el mejor modelo cinético con el fin de determinar el valor correcto de la energía de activación. Las curvas patrón se han utilizado con éxito a tal fin. Los valores teóricos de las curvas patrón se han evaluado mediante las funciones de la conversión presentes en las tablas 1 y 2. Por otro lado, los valores experimentales de tales curvas se han determinado a través de la siguiente ecuación:

$$\frac{f(\alpha)}{f(0.5)} = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{0.5}} \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0.5}}\right)\right] \quad (5)$$

donde $f(0.5)$, $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{0.5}$ y $T_{0.5}$ son la función de la

conversión, la derivada de la conversión y la temperatura a $\alpha = 0.5$.

La derivada de la conversión y la temperatura a $\alpha = 0.5$ son valores experimentales y E es la energía de activación previamente calculada para cada uno de los mecanismos reaccionales. La figura 8 ilustra las curvas patrón del polímero correspondientes a los dos mecanismos empíricos (orden n y autocatalítico) y a un mecanismo teórico no convencional (escisión aleatoria de cadenas). A la vista de estos resultados, puede concluirse que el modelo cinético de orden n no es apropiado para representar la degradación térmica del polímero ya que se visualizan importantes divergencias entre los valores teóricos y experimentales. Se llegó a la misma conclusión para el nanocompuesto. Estas curvas patrón suministran una importante información sobre cuáles son los mecanismos más adecuados. Sin embargo, dicha información es tan solo cualitativa. Con el fin de elucidar el modelo cinético más apropiado, es necesario desarrollar un pro-

cedimiento cuantitativo. Un potencial método es el cálculo del valor absoluto del error, definido de la siguiente forma:

$$|\Delta_{f(\alpha)/f(0.5)}| = \left| \left(\frac{f(\alpha)}{f(0.5)}\right)_{\text{experimental}} - \left(\frac{f(\alpha)}{f(0.5)}\right)_{\text{teórico}} \right| \quad (6)$$

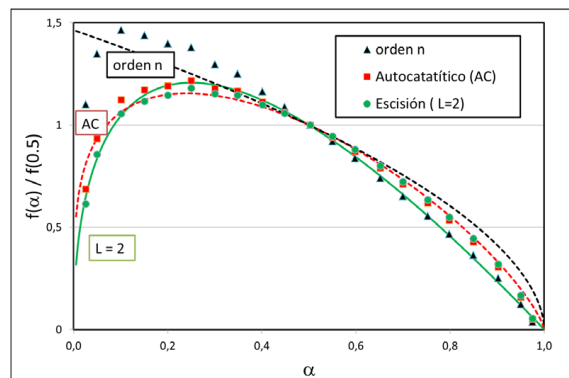


Figura 8. Curvas patrón de la degradación térmica del ácido poliláctico obtenido por extrusión reactiva (REX-PLA). NOTA: Puntos (datos experimentales), línea continua (mecanismo teórico no convencional: escisión aleatoria de cadenas para $L = 2$) y líneas discontinuas (modelos cinéticos empíricos: orden n y autocatalítico).

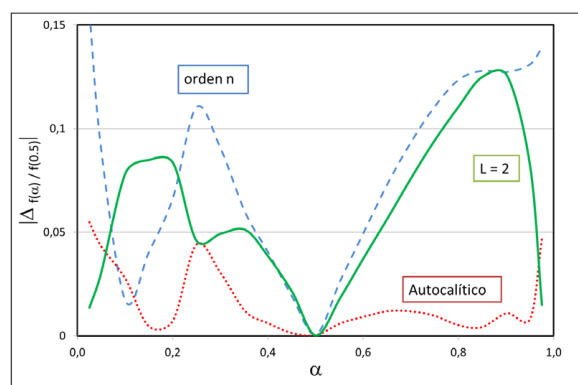


Figura 9. Valores absolutos del error entre las funciones de conversión estandarizadas experimental y teórica correspondientes a la degradación térmica del nanocompuesto (REX-PLA + OMMT), utilizando dos modelos cinéticos empíricos (orden n y autocatalítico) y un mecanismo teórico no convencional (escisión aleatoria de cadenas para $L = 2$).

La figura 9 muestra el valor absoluto del error entre los valores experimentales y teóricos de $f(\alpha)/f(0.5)$ para los modelos de orden n , autocatalítico y de escisión aleatoria de cadenas. El mejor mecanismo (i.e. mínimo error) correspondió al modelo cinético autocatalítico. Cuando se comparan los mecanismos R1, F1, D1 y escisión aleatoria, el mejor mecanismo correspondió al mecanismo F1. Al comparar los mecanismos R2, F2, D2 y escisión aleatoria, el mejor mecanismo correspondió a la escisión aleatoria. Cuando se comparan los mecanismos R3, F3, D3 y escisión aleatoria, el mejor mecanismo correspondió a R3 o escisión aleatoria. Puesto que este procedimiento no permite discernir cuál es exactamente el mejor mecanismo, puede concluirse que se trata de un procedimiento semicuantitativo y no cuantitativo. Por esta razón, proponemos un nuevo índice, el error medio integral (EMI), que tiene en cuenta el área media bajo la curva del error absoluto, y que

se define a través de la siguiente ecuación:

$$EMI = \frac{\int_0^{\alpha} |\Delta f(\alpha)/f(0.5)| d\alpha}{\int_0^{\alpha} d\alpha} \cdot 100 \quad (7)$$

Tabla 3. Error medio integral (EMI) entre valores experimentales y teóricos de $f(\alpha)/f(0.5)$ para diferentes modelos cinéticos.

Mecanismo	Error Medio Integral, EMI (%)	
	REX-PLA	REX-PLA + OMMT
Orden n (empírico)	9.5	7.4
Autocatalítico (empírico)	2.9	1.4
Escisión aleatoria	4.2	6.3
R1	26.3	24.4
R2	10.6	8.6
R3	7.1	5.0
F1	2.0	1.9
F2	18.0	23.8
F3	84.5	122.2
D1	59.2	52.7
D2	59.4	45.9
D3	53.9	22.0

La tabla 3 contienen los valores EMI para todos los mecanismos estudiados en este trabajo. Para el cálculo se ha tomado el intervalo completo de conversiones ($\alpha = 0-100\%$). De estos resultados, se concluye que los tres mejores mecanismos para la degradación térmica del polímero son F1 (EMI = 2.0%), autocatalítico (EMI = 2.9%) y escisión aleatoria de cadenas (EMI = 4.2%), y para el nanocompuesto, autocatalítico (EMI = 1.4%), F1 (EMI = 1.9%) y R3 (EMI = 5.0%). Por otro lado, los peores mecanismos son D1, D2 y D3, con valores EMI del 22-104%. Además, R1, F2 y F3 no son tampoco mecanismos apropiados, con valores EMI comprendidos entre el 12% y el 159%. Por consiguiente, los mejores mecanismos reaccionales teóricos son F1 (convencional) y escisión aleatoria de cadenas (no convencional). Los valores de energías de activación calculados para el modelo autocatalítico (procedimiento experimental) y escisión aleatoria (mecanismo teórico) son razonablemente similares (203 y 193 kJ/mol para el polímero, y 228 y 216 kJ/mol para el nanocompuesto) y completamente diferentes de los valores obtenidos para los mecanismos F1 (290 kJ/mol para el polímero y 325 kJ/mol para el nanocompuesto) y R3 (258 kJ/mol para el polímero y 290 kJ/mol para el nanocompuesto). Por este motivo, es plausible concluir que el mejor mecanismo teórico para la degradación del PLA y de su nanocompuesto con nanoarcillas es la escisión aleatoria de cadenas moleculares. Con el fin de validar los valores de energías de activación evaluadas para la degradación térmica del polímero y de su nanocompuesto mediante escisión aleatoria de cadenas, debe emplearse la siguiente ecuación:

$$\alpha = \left[1 - \exp \left[- \frac{A R T^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \right] \right]^2 \quad (8)$$

La figura 10 compara los valores experimentales y teóricos del grado de conversión. A partir de esta gráfica, puede aseverarse, sin lugar a dudas, que el mecanismo teórico

no convencional de escisión aleatoria de cadenas es totalmente apropiado para describir la degradación térmica del PLA, obtenido por extrusión reactiva, y de su nanocompuesto con OMMT.

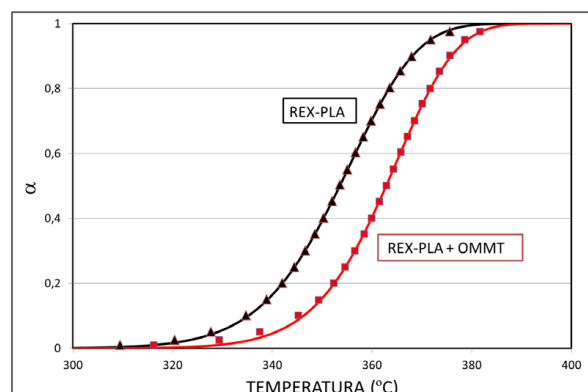


Figura 10. Comparación entre los valores experimentales y teóricos del grado de conversión en función de la temperatura correspondientes a la degradación térmica del ácido poliláctico obtenido por extrusión reactiva (REX-PLA) y su nanocompuesto (REX-PLA + OMMT).

CONCLUSIONES

En este trabajo se han fabricado, mediante extrusión reactiva, láminas de 1 mm de espesor de ácido poliláctico y de su nanocompuesto con un 2.5% en masa de montmorillonita organomodificada. En este proceso de extrusión reactiva se ha utilizado un extensor de cadena, al 0.5% en masa, con el fin de mejorar las propiedades de estos materiales. La temperatura inicial de descomposición del PLA se incrementó de 328 a 338°C al añadir nanopartículas de OMMT (i.e. 10°C superior). Por consiguiente, la adición de nanopartículas mejoró claramente la estabilidad térmica de la matriz polimérica. Se ha aplicado la ecuación analítica general a diferentes modelos cinéticos: empíricos (orden n y autocatalítico), teóricos convencionales (R1, F1, D1, R2, F2, D2, R3, F3 y D3) y teórico no convencional (escisión aleatoria de cadenas moleculares). Además, se ha desarrollado un nuevo índice, basado en el error medio integral entre los valores experimentales y teóricos de la función de la conversión estandarizada, $f(\alpha)/f(0.5)$. Este índice constituye un criterio cuantitativo para discernir cuál es el mejor mecanismo reaccional. El modelo cinético de escisión de cadenas ha resultado ser el mejor mecanismo para describir la descomposición térmica del PLA y de su nanocompuesto con OMMT, obtenidos por extrusión reactiva. Los valores de la energía de activación así calculados ha sido de 193 y 216 kJ/mol para el polímero y su nanocompuesto, respectivamente (i.e. 12% superior para el nanocompuesto). En consecuencia, la presencia de nanopartículas en el interior de la matriz polimérica ha ejercido un efecto protector contra la degradación térmica.

AGRADECIMIENTOS

El ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España ha financiado este trabajo a través de los proyectos MAT2013-40730-P y MAT2016-80045-R.

BIBLIOGRAFÍA

1. M.C. Bruns, J.H. Koo, O.A. Ezekoye, Population-based models of thermoplastic degradation: Using optimization to determine model parameters, *Polym. Degrad. Stab.* 94(6) (2009) 1013-1022.
2. G. Madras, B.J. McCoy, Distribution kinetics for polymer mixture degradation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38(2) (1999) 352-357.
3. V. Mamleev, S. Bourbigot, J. Yvon, Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 80(1) (2007) 151-165.
4. O. Bianchi, J.D. Martins, R. Florio, R.V.B. Oliveira, Changes in activation energy and kinetic mechanism during EVA crosslinking, *Polym. Test.* 30(6) (2011) 616-624.
5. J.E.J. Staggs, Population balance models for the thermal degradation of PMMA, *Polymer* 48(13) (2007) 3868-3876.
6. S. Vyazovkin, Model-free kinetics - Staying free of multiplying entities without necessity, *J. Therm. Anal. Calorim.* 83(1) (2006) 45-51.
7. P. Paik, K.K. Kar, Thermal degradation kinetics and estimation of lifetime of polyethylene particles: Effects of particle size, *Mater. Chem. Phys.* 113(2-3) (2009) 953-961.
8. F. Carrasco, P. Pagès, Thermal degradation and stability of epoxy nanocomposites: Influence of montmorillonite content and cure temperature, *Polym. Degrad. Stab.* 93(5) (2008) 1000-1007.
9. C. Reverte, J.L. Dirion, M. Cabassud, Kinetic model identification and parameters estimation from TGA experiments, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 79(1-2) (2007) 297-305.
10. F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O.O. Santana, M.Li. Maspoch, Processing of poly(lactic acid): Characterization of Chemical Structure, Thermal Stability and Mechanical Properties, *Polym. Degrad. Stab.* 95(2) (2010) 116-125.
11. P. Budrugaec, E. Segal, Application of isoconversional and multivariate non-linear regression methods for evaluation of the degradation mechanism and kinetic parameters of an epoxy resin, *Polym. Degrad. Stab.* 93(6) (2008) 1073-1080.
12. F. Carrasco, O.O. Santana, J. Cailloux, M.Li. Maspoch, Kinetics of the thermal degradation of poly(lactic acid) obtained by reactive extrusion: Influence of the addition of montmorillonite nanoparticles, *Polym. Test.* 48 (2015) 69-81.
13. O. Bianchi, R.V.B. Oliveira, R. Florio, J.D.N. Martins, A.J. Zattera, L.B. Canto, Assessment of Avrami, Osawa and Avrami-Osawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurement, *Polym. Test.* 27(6) (2008) 722-729.
14. S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers, *Macromol. Rapid Comm.* 27(18) (2006) 1515-1532.
15. J. Pielichowski, J. Njuguna, *Thermal Degradation of Polymeric Materials*, Rapra Technology Ltd, Shawbury, 2005.
16. P.E. Sánchez-Jiménez, L.A. Pérez-Maqueda, A. Perejón, J.M. Criado, Combined kinetic analysis of thermal degradation of polymeric materials under any thermal pathway, *Polym. Degrad. Stab.* 94(11) (2009) 2079-2085.
17. Y. Xu, Y. Wang, T. Xu, J. Zhang, C. Liu, C. Shen, Crystallization kinetics and morphology of partially melted poly(lactic acid), *Polym. Test.* 37 (2015) 179-185.
18. L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, F.J. Gotor, J. Malek, Advantages of combined kinetic analysis of experimental data obtained under any heating profile, *J. Phys. Chem. A* 106(12) (2002) 2862-2868.
19. S.W. Bigger, M.J. Cran, M.A. Bohn, Novel theoretical and computer-assisted modeling of isothermal and non-isothermal depolymerization kinetics, *Polym. Test.* 44 (2015) 1-7.
20. L.A. Pérez-Maqueda, P.E. Sánchez-Jiménez, A. Perejón, C. García-Garrido, J.M. Criado, M. Benítez-Guerrero, Scission kinetic model for the prediction of polymer pyrolysis curves from chain structure, *Polym. Test.* 37 (2015) 1-5.
21. F. Carrasco, The evaluation of kinetic parameters from thermogravimetric data: Comparison between established methods and the general analytical equation, *Thermochim. Acta* 213 (1993) 115-134.
22. F. Carrasco, L.A. Pérez-Maqueda, P.E. Sánchez-Jiménez, A. Perejón, O.O. Santana, M.Li. Maspoch, Enhanced general analytical equation for the kinetics of the thermal degradation of poly(lactic acid) driven by random scission, *Polym. Test.* 32 (2013) 937-945.
23. J. Gámez-Pérez, L. Nascimento, J. J. Bou, E. Franco-Urquiza, O. O. Santana, F. Carrasco, M. Li. Maspoch, Influence of crystallinity on the fracture toughness of poly(lactic acid)/montmorillonite nanocomposites prepared by twin-screw extrusion, *J. Appl. Polym. Sci.* 120(2) (2011) 896-905.
24. J. Cailloux, O. O. Santana, E. Franco-Urquiza, J. J. Bou, F. Carrasco, J. Gámez-Pérez, and M. L. Maspoch. Sheets of branched poly(lactic acid) obtained by one-step reactive extrusion calendaring process: Melt rheology analysis, *eXPRESS Polym. Lett.* 7(3) (2013) 304-318.
25. Y. Doi, Y. Kanesawa, M. Kunioka, T. Saito, Biodegradation of microbial copolyesters: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate), *Macromolecules* 1 (1990) 26-31.
26. H. Yu, N. Huang, C. Wang, Z. Tang, Modeling of poly(L-lactide) thermal degradation: Theoretical prediction of molecular weight and polydispersity index, *J. Appl. Polym. Sci.* 11 (2003) 2557-2562.