



UNIVERSITAT POLITÈCNICA  
DE CATALUNYA  
BARCELONATECH



Universidad Politécnica de Cataluña  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona  
UPC – ETSIEB

## «Bio-blends» de REX-PLA con Bio-PA: caracterización morfológica, térmica y termo-mecánica.

Trabajo de Fin de Máster - TFM

Presentado al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales  
Universidad Politécnica de Cataluña,  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona

Para la obtención del Título de:

Máster Oficial Universitario  
**Ciencia e Ingeniería de Materiales**

Presentado por:  
**Diego Antonio Velázquez Lamourtte**

Asesor:  
**Dr. Orlando O. Santana Perez**

Barcelona, Octubre 2016



## Resumen

El presente proyecto, el cual forma parte del proyecto de investigación MAT2013-40730-P del Centre Català del Plàstic (CCP), consistió en la producción y caracterización de films de una mezcla de ácido poliláctico modificado mediante extrusión reactiva (REX-PLA) y una poliamida bio-basada (Bio-PA), producidos con distintos niveles de orientación inducida.

La primera etapa de este proyecto fue la etapa en la que se analizaban las distintas mezclas, con sus variaciones en los wt% de REX-PLA y PA, con la finalidad de determinar la mezcla que optimizara la mejora de las propiedades del REX-PLA, manteniendo a la vez el wt% de PA al mínimo dado el costo de la misma. Esta etapa se realizó en un mezclador interno Brabender a escala de laboratorio.

Posteriormente, la próxima etapa consistió en la producción de la granza y de los films a partir de la mezcla determinada como óptima en la etapa anterior, la cual fue 85wt%REX-PLA/15wt%Bio-PA. Ambas producciones se llevaron a cabo en la planta piloto del CCP, utilizando una extrusora doble husillo, realizándose primero la producción de la granza la cual sería empleada luego para la extrusión y el calandrado de los films. La finalidad de los distintos niveles de orientación de los films fue tratar de generar in situ una disposición microfibrilar de la fase dispersa de la bio-poliamida.

Finalmente, la última etapa fue la caracterización de los films obtenidos de la etapa previa. Dicha caracterización se puede dividir en tres tipos: la caracterización morfológica, la caracterización térmica y la caracterización mecánica.

La situación morfológica reveló una buena dispersión de la fase de bio-PA, así como también una orientación inducida efectivamente. Sin embargo, para los films con una orientación inducida bastante elevada, se evidenció un cuarteo de la matriz de REX-PLA, lo cual podría indicar que se sobre pasó la resistencia de la matriz para dichos niveles de orientación.

El comportamiento térmico mostró una cierta interacción entre la matriz y la fase dispersa, evidenciado principalmente por el desplazamiento de la temperatura de cristalización en frío ( $T_{cc}$ ) de la matriz. La orientación inducida también se pudo observar en esta sección debido al cambio de la forma de la curva en la sección correspondiente a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

Por último, el comportamiento mecánico fue el esperado. Los films mostraron un comportamiento similar al de un material dúctil con propagación de cuello, lo cual era el primer indicador de que mecánicamente se iba por un buen camino, ya que el REX-PLA normalmente se caracteriza por un comportamiento frágil.

## **Agradecimientos**

Quisiera expresar mis agradecimientos al Dr. Orlando Santana por haber sido mi tutor y guía durante la realización de este trabajo. Sin lugar a dudas esta investigación no hubiera podido tener la conclusión fructífera que ha tenido sin los conocimientos y experiencia en el campo de la ciencia en ingeniería de polímeros brindadas por él. De igual manera, quisiera agradecer a la Dr. M<sup>a</sup> Lluïsa MasPOCH, directora del CCP, por haberme permitido llevar a cabo todos los procesos productivos y ensayos en las instalaciones del CCP, poniendo a mi disposición los recursos necesarios.

También quisiera agradecer a todo el equipo del CCP por haberme brindado su tiempo, conocimientos y soporte, especialmente a Nil Constans, Juliana Urbinza, y Andrea Gavorskis con quienes trabajé muy de cerca y sin quienes no hubiera sido posible llevar a cabo este proyecto. Una vez más, un millón de gracias a todos.

## Sumario

<b>RESUMEN</b>	<b>11</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>14</b>
<b>SUMARIO</b>	<b>15</b>
<b>LISTADO DE FIGURAS</b>	<b>17</b>
<b>LISTADO DE TABLAS</b>	<b>18</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>19</b>
A. Objetivo General del Proyecto	20
B. Objetivos Específicos	20
<b>2. ASPECTOS TEÓRICOS</b>	<b>23</b>
A. Polímeros Bio-basados o Bio-plásticos	23
B. Modificación del PLA	24
C. Estudios Previos	26
<b>3. MATERIALES</b>	<b>29</b>
A. PLA	29
B. REX-PLA	31
C. Bio-PA	33
<b>4. PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN</b>	<b>36</b>
A. Escala Laboratorio: Mezclador Interno	36
B. Preparación de Granza REX-PLA/Bio-PA	37
C. Extrusión y Calandrado de Films	39
<b>5. MÉTODOS EXPERIMENTALES</b>	<b>42</b>
A. Caracterización Morfológica	42
B. Caracterización Térmica	43
C. Caracterización Mecánica	44
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>48</b>
A. Resultados Brabender	48
B. Morfología de las muestras	48

C. Comportamiento Térmico.....	51
D. Comportamiento Mecánico .....	54
<b>7. CONCLUSIÓN</b> _____	<b>61</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> _____	<b>63</b>
<b>ANEXOS</b> _____	<b>65</b>

## Listado de Figuras

FIGURA 1 - ESQUEMA DEL PROCESO DE EXTRUSIÓN REACTIVA USANDO UNA EXTRUSORA DE DOBLE HUSILLO (ADAPTADA DE [3]).	25
FIGURA 2 - ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS ISÓMEROS DEL ÁCIDO LÁCTICO.	29
FIGURA 3 - HOMOPOLÍMEROS DEL PLA, PLLA Y PDLA	29
FIGURA 4 - ESQUEMA DE LAS REACCIONES DEL P (D, L)-LA: A) HIDRÓLISIS, B) TRANSESTERIFICACIÓN INTRAMOLECULAR (BACKBITING), C) TRANSESTERIFICACIÓN INTRAMOLECULAR, D) TRANSESTERIFICACIÓN INTERMOLECULAR, E) ELIMINACIÓN PIROLÍTICA [10].	30
FIGURA 5 - ESTRUCTURA QUÍMICA SEMI-DESARROLLADA DEL JONCRYL® 4300F [13].	32
FIGURA 6 - RUTA ESQUEMÁTICA DE LA OBTENCIÓN DE BIO-POLIAMIDAS A PARTIR DE ACEITES VEGETALES [14].	33
FIGURA 7 – ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA PA10.10	34
FIGURA 8 - CÁMARA DE MEZCLADO DURANTE LA APLICACIÓN DEL N2	36
FIGURA 9 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DE LOS HUSILLOS DE LA EXTRUSORA [12].	37
FIGURA 10 - DIALES DE CONTROL DE VELOCIDAD DE LA CALANDRA.	39
FIGURA 11 - RELACIÓN ENTRE CONTADOR DE VUELTAS Y RPM REALES.	40
FIGURA 12 – ESQUEMA DE LOS CORTES HECHOS EN UN FILM PARA LA PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS SEM43	
FIGURA 13 - PROBETA TIPO IV Y SUS DIMENSIONES SEGÚN LA NORMA ASTM D638	45
FIGURA 14 - IMAGEN DE LA MÁQUINA DE ENSAYO UNIVERSAL GALDABINI SUN 2500® DEL CCP.	46
FIGURA 15 - FOTOS SEM TOMADAS PARA DISTINTAS MEZCLAS (TODAS A 85%/15%): (A) PLA/PA, (B) REX-PLA/PA, (C) REX-PLA/PA REVELADO.	49
FIGURA 16 – FOTOS SEM DE UN FILM REXPLA/PA-(3.75/1): (A) CORTE EN MD, (B) CORTE EN TD.	50
FIGURA 17 – FOTOS SEM DE UN FILM REXPLA/PA: (A) -(3.75/1), (B) -(36/1).	50
FIGURA 18 - SEM DE FILMS LUEGO DE LA TRACCIÓN: (A) REXPLA/PA-(3.75/1) Y (B) REXPLA/PA-(36/1).	51
FIGURA 19– 1ER CALENTAMIENTO PARA LOS FILMS DE REX-PLA OBTENIDOS A DISTINTAS VELOCIDADES DE CALANDRA.	52
FIGURA 20 – 1ER CALENTAMIENTO PARA LOS FILMS DE REX-PLA/PA OBTENIDOS A DISTINTAS VELOCIDADES DE CALANDRA.	53
FIGURA 21 - COMPARACIÓN ENTRE LAS ZONAS DEFORMADAS DE LAS PROBETAS LUEGO DE FRACTURA.	56
FIGURA 22 – COMPARACIÓN ENTRE: A) CURVA TÍPICA REX-PLA Y B) CURVA TÍPICA REX-PLA/PA	56
FIGURA 23 – COMPARACIÓN DE LAS DIFERENTES CURVAS TENSIÓN–DEFORMACIÓN PARA LAS DISTINTAS ORIENTACIONES DE REX-PLA.	58
FIGURA 24 – COMPARACIÓN DE LAS DIFERENTES CURVAS TENSIÓN–DEFORMACIÓN PARA LAS DISTINTAS ORIENTACIONES DE REX-PLA/PA.	59
FIGURA 25 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DEL FENÓMENO LOCAL DE NECKING. (ADAPTADA DE [18])	60

## Listado de Tablas

TABLA 1. RESUMEN DE LAS CONDICIONES DE PROCESAMIENTO PARA MEZCLAS JUNTO CON LOS RESULTADOS CORRESPONDIENTES.....	27
TABLA 2 – RESUMEN DE PROPIEDADES MÁS RELEVANTES DEL PLA 4032D®.....	31
TABLA 3 – PRINCIPALES VALORES DEL REX-PLA EMPLEADO [13].....	32
TABLA 4 – RESUMEN DE PROPIEDADES MÁS IMPORTANTES DE LA POLIAMIDA 10.10 EMPLEADA EN ESTE PROYECTO. ....	35
TABLA 5 - PROCEDIMIENTO EMPLEADO PARA FABRICACIÓN DE PELLETS. ....	38
TABLA 6 - PERFILES DE TEMPERATURA EMPLEADOS PARA LOS DISTINTOS FILMS.....	40
TABLA 7 - NOMENCLATURA EMPLEADA PARA IDENTIFICAR LOS DISTINTOS FILMS.....	41
TABLA 8 – RESUMEN DE LOS PARÁMETROS TÉRMICOS MEDIDOS.....	52
TABLA 9 – RESUMEN DE PARÁMETROS MECÁNICOS OBTENIDOS.....	55



## 1. Introducción

Los polímeros son un grupo de materiales formados principalmente por largas moléculas unidas covalentemente, los cuales engloban materiales comúnmente conocidos como los plásticos y los elastómeros. Desde hace décadas, el uso de los polímeros ha ido incrementando gradualmente a medida que estos sustituyen a materiales convencionales como los metales, maderas y fibras naturales, como el algodón y la lana. Sin embargo, a pesar de que dicha sustitución ha hecho más rentables y económicos las aplicaciones finales y los procesos productivos, la principal desventaja que enfrentan estos materiales es el hecho de que, debido al largo tiempo que toma su degradación en el medio ambiente, nos enfrentamos al problema de que tenemos una acumulación de desechos plásticos. Otra desventaja que enfrentan los materiales poliméricos es que, normalmente, son producidos a partir de fuentes fósiles, como el petróleo y el carbón natural, las cuales no son renovables. Esto hace que el impacto de estos materiales en el medio ambiente, como producto de la huella de carbono que dejan, aunque bien sea menor que la huella de carbono que tendríamos si comparásemos con materiales metálicos o cerámicos, no es la óptima.

De cara a estas problemáticas, en las últimas décadas se ha investigado ampliamente la posibilidad de sustituir los materiales poliméricos tradicionales por opciones bio-basadas que normalmente tienen un período de degradación mucho más acelerado y su huella de carbono es mucho menor. Dentro de estos materiales bio-basados uno de los que más potencial tiene es el poli-ácido láctico (PLA). El PLA es un poliéster alifático biodegradable y es, a su vez, uno de los bioplásticos más utilizados actualmente. Sin embargo, a pesar de sus numerosas ventajas, su estrecha ventana de procesamiento, debido a su rápida degradación térmica, junto con su fragilidad son unas de las limitantes que han evitado que el PLA sustituya a muchos de los polímeros convencionales en una amplia gama de aplicaciones

Con miras a solventar dichas limitantes, la academia y la industria han probado varias técnicas para mejorar el PLA, dentro de ellas la adición de un plastificante, la copolimerización y el mezclado directo con otros polímeros. Dado que cada técnica tiene sus ventajas y desventajas, el mezclado directo, también conocido como “melt blending”, es la técnica que más se investiga actualmente ya que ofrece la mejor relación entre costes de implementación y mejora obtenida de propiedades. En este proyecto, se

trabajara con un PLA modificado por extrusión reactiva (REX-PLA) mezclado con una poliamida bio-basada (Bio-PA) con la finalidad de obtener una fase de Bio-PA embebida en una matriz de REX-PLA, la cual servirá de fase reforzante para mejorar las prestaciones del REX-PLA y manteniendo a la vez baja la huella de carbono de producto final.

## **A. Objetivo General del Proyecto**

El presente proyecto tiene como objetivo principal estudiar las propiedades térmicas y mecánicas, así como un análisis morfológico de la mezcla de REX-PLA con un grado de Bio-PA de uso ingenieril. Para lograrlo, se producirán films de dicha mezcla, extruidos y calandrados a diferentes velocidades de recogida de la calandra con la finalidad de inducir distintos niveles de orientación en los films.

Los distintos niveles de orientación podrían servirnos para generar in situ micro fibrillas de Bio-PA dentro del material. En caso que dichas micro fibrillas efectivamente refuercen y mejoren la cinética de cristalización de la mezcla, este material podría resultar ser una opción atractiva para emplearse como material de aporte en impresión 3D, donde actualmente se emplea el PLA tradicional.

## **B. Objetivos Específicos**

### **1) Preparación y moldeo de los sistemas**

- Preparar mezclas de REX-PLA/Bio-PA en mezclador interno a escala de laboratorio.
- Evaluación morfológica, térmica y termo-mecánica preliminar de las mezclas preparadas.
- Extrusión y granceado de la mezcla determinada como optima en el laboratorio.

## 2) **Análisis morfológico, caracterización térmica y mecánica.**

- Analizar la morfología generada en los films mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).
- Evaluar el grado de compatibilización alcanzado entre las fases a partir de las posibles variaciones de temperaturas características de transición y/o porcentajes de cristalinidad de las fases. Para ello se emplearán las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
- Evaluar las propiedades mecánicas de los films obtenidos mediante ensayos de tracción uniaxial.



## 2. Aspectos Teóricos

### A. Polímeros Bio-basados o Bio-plásticos

Según la *Unión Internacional de Química Pura y Aplicada* (IUPAC), un polímero bio-basado es todo material derivado total o parcialmente de los productos biológicos generados por la biomasa. [1] Es importante resaltar que, aunque coloquialmente se empleen ambos términos indistintamente, un polímero bio-basado no tiene por qué ser biodegradable. De la misma manera, un material polimérico biodegradable no necesariamente es bio-basado.

Dentro de los distintos tipos de polímeros bio-basados podemos clasificarlos en tres familias, en función de su método de obtención:

- A) Materiales poliméricos que podemos extraer directamente de seres vivos encontrados en la naturaleza, principalmente plantas, como son el almidón y las proteínas.
- B) Materiales poliméricos que son obtenidos por métodos de síntesis tradicionales utilizando monómeros que obtenemos a partir de materiales naturales, como el PLA.
- C) Materiales poliméricos que son obtenidos como productos de la fermentación microbiana, donde estos son principalmente polihidroxyalkanoatos.

El interés mundial en los polímeros bio-basados se ha visto acelerado en los últimos años debido al deseo de encontrar fuentes no-fósiles para la producción de materiales poliméricos. Estos materiales ofrecen ventajas significativas al reducir la dependencia de los combustibles fósiles y la huella de carbono asociada a su obtención. Por otro lado, el marco legal está cambiando de manera que los productos bio-basados están siendo preferidos y fomentados mediante estrategias como “*Lead Market Initiative*” (Union Europea) y “*BiopREFERRED*” (EEUU) [2].

A pesar de las crecientes investigaciones al respecto, los polímeros bio-basados solo representan aún una pequeña participación en el volumen anual mundial de plásticos

consumidos. Dentro de los pocos polímeros termoplásticos bio-basados que se encuentran disponibles comercialmente, el poliácido láctico (PLA) es uno de los que más ha sido investigado. Los avances en la tecnología de polimerización ha permitido que los costes de producción del PLA sean lo suficientemente bajos como para que este polímero bio-basado compita con polímeros “tradicionales”, o sea, de origen fósil. Esto ha hecho que sectores industriales como son la industria del embalaje, la industria textil y la industria automotriz estén evaluando cada vez más emplear PLA en aplicaciones que actualmente ocupan otros polímeros con una huella de carbono mucho mayor.

## **B. Modificación del PLA**

Una de las principales limitantes del PLA es su procesamiento. Las temperaturas de fusión y de degradación térmica del PLA se encuentran muy cerca, lo que hace que la ventana de procesado de este polímero sea bastante estrecha. Otro inconveniente que normalmente se presenta durante el procesamiento del PLA es el hecho de que este polímero presenta unas propiedades del fundido muy pobres. Para solventar dichas problemáticas, una de las técnicas que se ha empleado recientemente en los últimos años es la modificación de las propiedades reológicas mediante un proceso de extrusión reactiva (REX, por sus siglas en inglés). [3]

En el proceso de extrusión reactiva típico, los reactivos son alimentados normalmente a través de una tolva al inicio de la extrusora. Sin embargo, diversos reactivos líquidos o gaseosos también pueden ser introducidos en distintos puntos específicos de la reacción mediante inyectores, como se ilustra en la figura 1, mientras el fundido recorre su trayecto a lo largo del barril de la extrusora. Una vez extraídos cualquier subproducto de las reacciones, el fundido es hecho pasar a través de un cabezal y consecuentemente enfriado en un baño de agua, solidificado y granceado.

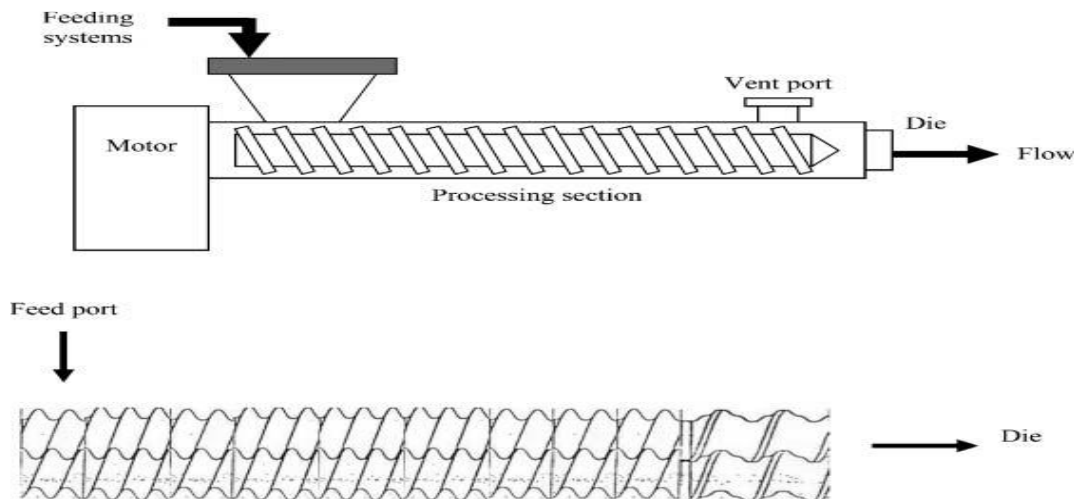


Figura 1 - Esquema del proceso de extrusión reactiva usando una extrusora de doble husillo (adaptada de [3]).

La extrusión reactiva es una ruta alternativa para el procesado de polímeros la cual permite, no solo una reducción en los costes y, por ende, un incremento en la competitividad económica del proceso, sino que también permite llevar a cabo varias reacciones químicas incluyendo polimerización, injertos, ramificación y funcionalización del polímero.

Una vez solventado el tema de la degradación térmica y la mejora de las propiedades del fundido del PLA, básicamente queda otra gran limitante por atacar: la mejora de la fragilidad del PLA. Se ha demostrado que la variación de la estereoquímica, el peso molecular y la cristalinidad del PLA pueden mejorar su ductilidad y su resistencia al impacto hasta cierto punto. Sin embargo, dicha influencia es generalmente marginal y la mejora obtenida en la tenacidad no es suficiente para cumplir con los requerimientos de las aplicaciones más prácticas. [4]

De manera general, las estrategias que se han adoptado se pueden agrupar en 4 grandes familias, las cuales son:

- 1) Adición de un agente plastificante.
- 2) Copolimerización.
- 3) Mezclado con otros polímeros más flexibles.
- 4) Otras técnicas (como adición de cargas rígidas especiales).

Como es de esperarse, cada estrategia tiene sus ventajas y desventajas, sin embargo la estrategia que presenta la mejor relación entre los costes de implementación y las mejoras obtenidas en las propiedades es la estrategia de mezclado directo con otros polímeros (también conocido como Melt Blending).

El Melt Blending de polímeros es una manera mucho más económica y conveniente para conseguir propiedades inalcanzables con los polímeros existentes. El fortalecimiento es una parte integral a la hora de diseñar una mezcla, especialmente para mezclas que incluyan un polímero rígido como es el PLA.

En este proyecto se ha trabajado con una poliamida bio-basada (Bio-PA) escogida principalmente por sus excelentes propiedades mecánicas, las cuales podrían permitir que la fase dispersa de Bio-PA sirva de refuerzo para incrementar la tenacidad del PLA, como también por el hecho de que, al ser una poliamida bio-basada, la huella de carbono de la mezcla final no sería tan distinta del PLA inicial.

### **C. Estudios Previos**

En la tabla 1 se encuentran resumidos los estudios previos en los que se basó la concepción de este proyecto y sus objetivos.



Tabla 1. Resumen de las condiciones de procesamiento para Mezclas junto con los resultados correspondientes

Artículos	Objetivo Principal	Materiales	Condiciones de procesamiento	Resultados
Structure and Property of Polylactide/Polyamide Blends. [5]	Evaluar el efecto de la inclusión de PA en un blend con la finalidad de incrementar la resistencia del PLA.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• PLA suministrado por CargillDowCo. (USA).</li> <li>• Un terpolimero de PA (PA6/PA66/PA610), con un ratio de monomeros 38/35/27, fue comprado a Cellulose Chemical Co. Ltd (Shanghai, China)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Mezclas preparadas a 30 rpm y 170 °C durante 5 min empleando un RC-90 Haake Torque Rheometer.</li> <li>➢ Probetas moldeadas por moldeo por compresión en caliente a 175 °C</li> </ul> <p>Con una presión de 10 MPa.</p>	Las Tgs de ambos polímeros en la mezcla se desplazan hacia un punto medio, indicando una posible miscibilidad debida a la formación de puentes de H entre las moléculas de PLA y PA. La superficie de fractura de la mezcla presentaba mucha rugosidad y PA en forma de fibra fue extraída de la
Characterization and Properties of Reactive Poly(lactic acid)/Polyamide 610 Biomass Blends. [6]	En este estudio se hicieron mezclas de PLA/Bio-PA 610 empleando un agente epoxi bi-funcional como reactivo compatibilizante para mejorar la compatibilidad.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• PLA (PLA 4060D) suministrado por Natureworks LLC.</li> <li>• PA 6.10 suministrado por Basf Co., Germany.</li> <li>• Agente epoxi tipo Bisfenol-A (NPES-907L) suministrado por Nan Ya Plastics, Taiwan.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ Extrusora: 120 rpm. Perfil de Temperatura de 200–230 °C.</li> <li>➢ Secado a 80 °C por más de 24h.</li> <li>➢ Inyección: Perfil de Temperatura de 230–240 °C.</li> </ul> <p>Temperatura molde 30°C. Humedad relativa de</p>	El agente epoxi de bajo peso molecular tiene un efecto significativo como compatibilizante en las mezclas PLA/PA 610. El agente compatibilizante puede reaccionar con los terminales del PLA y de la PA para formar copolímeros PLA-co-epoxi-co-PA 610 in situ, reduciendo la tensión

Artículos	Objetivo Principal	Materiales	Condiciones de procesamiento	Resultados
Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) at high pro-cessing temperatu-res: Potential appli-cation in PLA/ Polyamide 6 [7].	Estudio del efecto de dos distintos extensores de cadena sobre la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas del Pla y de la mezcla de 70%wt PLA/30%wt PA.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• PLA 2003D suministrado por NatureWork LLC, USA.</li> <li>• Poliamida 6 de Global Connection (Public) Co., Ltd, Thailand.</li> <li>• Extensor de cadena epoxi multifuncional (Joncryl® 4368) de BASF, Thailand.</li> <li>• Polycarbodiimide(PCD)</li> </ul>	<p>➤ Extrusora:</p> <p>Cuartos perfiles de temperatura distintos, con la temperatura del cabezal variando de 220~250 °C. La velocidad de los husillos se mantuvo constante a 50 rpm.</p>	Se encontró que el extensor de cadena Joncryl® 4368 fue el mejor extensor de cadena para la prevención de la degradación de PLA a altas temperaturas, así como también es un compatibilizante efectivo
Poly(lactic acid)-Based in Situ Microfibrillar Composites with Enhanced Crystallization Kinetics, Mechanical Properties, Rheological Behavior.	Se introduce la producción in situ de microfibrillas en mezclas de PLA/Poliamida 6 como una alternativa para mejorar las propiedades del PLA, minimizando el porcentaje de	<ul style="list-style-type: none"> <li>• PLA 6201D suministrado por NatureWork LLC, USA.</li> <li>• Poliamida 6, Ultramid B27E de BASF SE (Germany).</li> </ul>	<p>➤ Extruder:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 100 rpm</li> <li>• El perfil de temperatura fue 160 °C, 180 °C, 205 °C, 210 °C, 220 °C, 220 °C, 230 °C, and 230 °C.</li> </ul>	La presencia de PA6 mejora la cinética de cristalización del PLA, especialmente para las mezclas con dominios microfibrilares. Las microfibrillas también causaron un incremento de 3 veces el valor del módulo de almacenamiento.

### 3. Materiales

#### A. PLA

El poliácido láctico (PLA) es un poliéster alifático termoplástico, el cual posee un elevado modulo elástico, una rigidez y claridad comparable a la del poliestireno (PS) o a la del poli(etilen) teraftalato (PET), siendo a la vez un polímero bio-basado y biodegradable bajo condiciones industriales de compostaje. Este polímero puede ser obtenido por varios métodos, ya sea mediante la policondesación directa de su unidad repetitiva, el ácido láctico, o, como normalmente se obtiene, mediante la polimerización por apertura de anillo (ROP) del dímero cíclico del ácido láctico, la lactida. Dada la naturaleza quiral del ácido láctico, existen dos formas enantioméricas de la lactida, D-lactida y L-lactida.

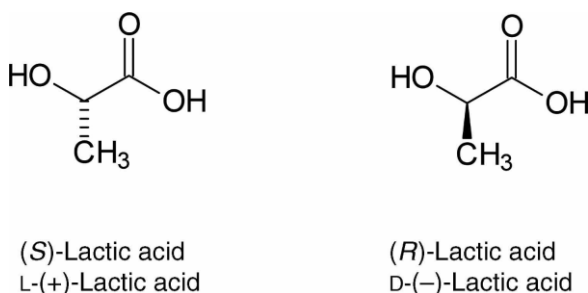


Figura 2 - Estructura química de los isómeros del ácido láctico.

Este hecho permite que el PLA sea uno de los pocos polímeros en los que la estructura estereoquímica puede ser fácilmente modificada mediante una polimerización controlada de una mezcla de los isómeros L y D para obtener copolímeros amorfos o semi-cristalinos de alto peso molecular. Por tanto, los grados comerciales de PLA obtenidos serán mayoritariamente homopolímeros formados por enantiómero L- (PLLA) y copolímeros basados en este (por ejemplo PDLLA).



Figura 3 - Homopolímeros del PLA, PLLA y PDLA

El ratio de isómeros L- y D- presentes en un grado concreto de PLA influye directamente en su grado de procesabilidad, cristalinidad y su comportamiento frente a la degradación [9]. También influye en sus temperaturas características de modo que los homopolímeros del PLA (por ejemplo PLLA) presentan mayor cristalinidad y una temperatura de fusión más elevada que los copolímeros.

Los homopolímeros de PLA tienen una temperatura de transición vítrea alrededor de los 55 °C y una temperatura de fusión alrededor de los 175 °C. Generalmente, estos requieren una temperatura un poco superior a los 185-190 °C para procesados. Sin embargo, a estas temperaturas se ha evidenciado que el PLA experimenta distintos procesos que conllevan a una pérdida de peso molecular, así como también a degradación térmica. En la Fig. 4 se muestran las distintas reacciones previamente mencionadas.

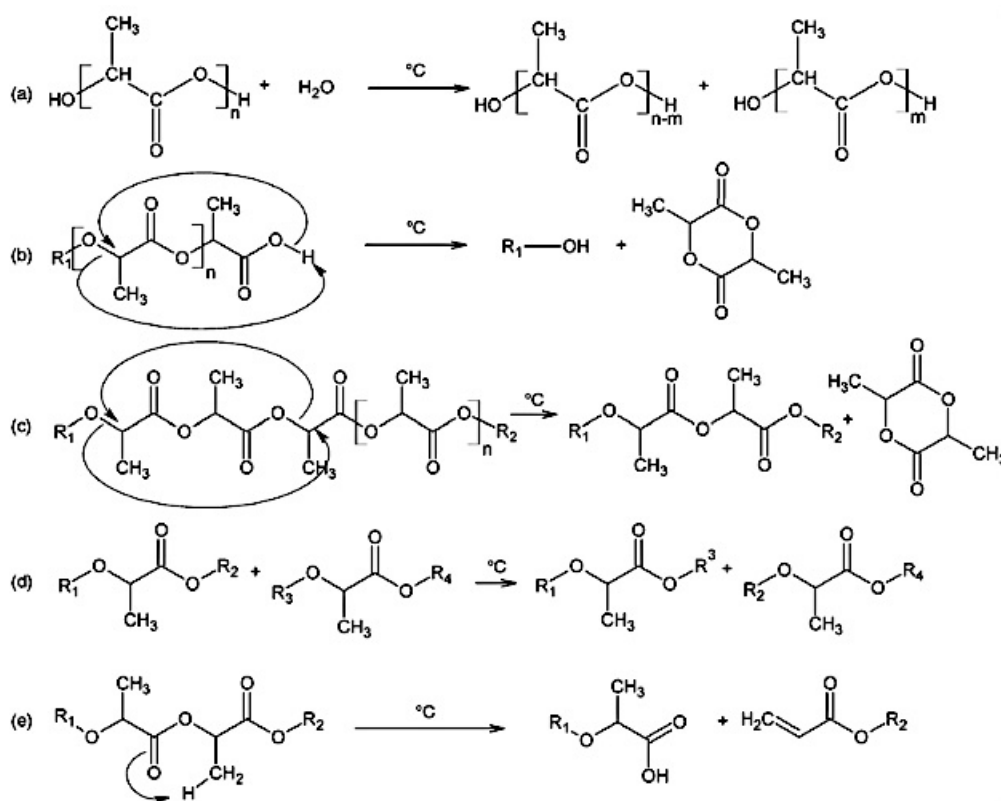


Figura 4 - Esquema de las reacciones del P (D, L)-LA: a) hidrólisis, b) transesterificación intramolecular (backbiting), c) transesterificación intramolecular, d) transesterificación intermolecular, e) eliminación pirólítica [10].

Debido a esto, los homopolímeros de PLA tienen una ventana de procesamiento sumamente estrecha. Un método comúnmente empleado para mejorar la procesabilidad de dichos homopolímeros es mediante la incorporación aleatoria de pequeñas cantidades del enantiómero con la configuración opuesta, obteniendo de esta manera una reducción en la temperatura de fusión. Desafortunadamente, como se ha mencionado previamente, esta técnica tiene como efecto secundario una reducción de la capacidad de cristalizar y las velocidades de cristalización. [11]

En este proyecto se trabajó con un PLA 4032D® producido por la compañía NatureWorks, el cual es un copolímero PLDLA con un 2% de enantiómero D-. En el Anexo 1.1 se encuentra la ficha técnica donde se pueden ver todos los detalles técnicos del polímero. En la tabla 2 se pueden resumir las principales propiedades de este polímero.

Tabla 2 – Resumen de propiedades más relevantes del PLA 4032D®

Propiedades	Método ASTM	Ingeo 4032D®
Contenido de D-lactide (%)	-	2
Viscosidad relativa	-	4.01
Densidad, $\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	D1505-03	1.24
Melt Flow Index (g/10 min) (210°C/2.16kg)	D1238-04	6.4 ± 0.3
Temperatura de Fusión, $T_m$ (°C)	D3418-03	167 ± 1

## B. REX-PLA

Una manera alternativa de tratar de solventar la problemática de la degradación térmica y mejorar las propiedades del fundido es mediante la modificación estructural a través de la ramificación del PLA original empleando compuestos conocidos como extensores de cadena (CE, por sus siglas en inglés). El uso de extensores de cadena tiene como efecto fundamental incrementar el peso molecular acompañado de la ramificación de las cadenas del polímero si la funcionalidad del extensor de cadena es la apropiada. Carlson y Dubois [12] reportaron que la extrusión reactiva, explicada en la sección anterior, es un proceso atractivo para hacer reaccionar el PLA con el CE

y así inducir una arquitectura molecular de largas ramificaciones a la matriz, estabilizar las propiedades del fundido e incrementar el peso molecular del polímero inicial.

Tabla 3 – Principales valores del REX-PLA Empleado [13]

<b>PLA Code</b>	<b>REX-PLA</b>
D-lactide content (%)	2
M <sub>w</sub> (kg.mol <sup>-1</sup> )	290
PDI	2,4
MFI (210 °C, 5kg) (g/10 min)	3.7
T <sub>m</sub> (°C)	165

En la tabla 3 vemos los valores de las principales características del REX-PLA que se utilizó en este proyecto para la fabricación de los films.

El extensor de cadena multifuncional empleado para la modificación del PLA mediante extrusión reactiva fue un agente estireno-acrílico epoxi multifuncional (Saemf). El producto comercial es un Joncryll® ADR-4300F, suministrado por BASF, tiene la estructura química semi-desarrollada mostrada en la figura 5.

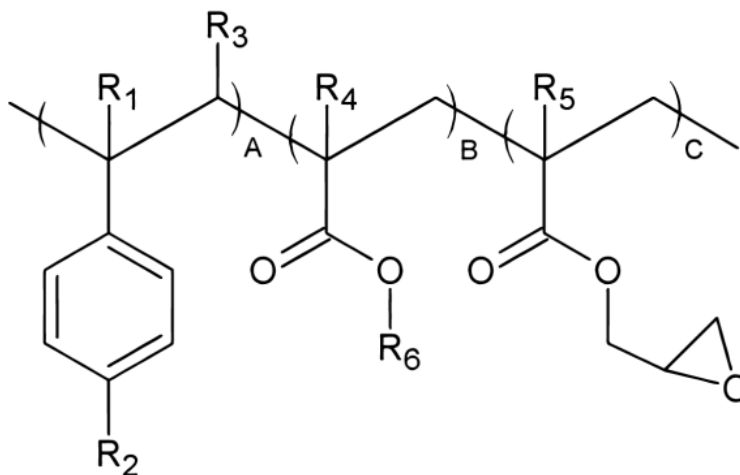


Figura 5 - Estructura química semi-desarrollada del Joncryll® 4300F [13]

## C. Bio-PA

Las poliamidas son una de las familias de materiales poliméricos que han estado con nosotros desde el inicio de la era de los polímeros sintéticos, durante los años 1930. Una poliamida (PA) es un polímero, generalmente lineal, con grupos amida recurrentes como parte integral de la cadena polimérica. Las poliamidas están dentro de la clase de polímeros que normalmente se forman mediante la polimerización por pasos o policondensación. Este tipo de polimerización parte de monómeros de bajo peso molecular, una di-amina y di-ácido para las PA, los cuales van reaccionando y formando moléculas de cada vez mayor longitud, las cuales a su vez reaccionan entre sí y con los monómeros residuales hasta alcanzar unas cadenas de longitud deseada [14].

En el caso de las poliamidas bio-basadas, los monómeros y comonómeros empleados para sintetizarlas generalmente pertenecen a una de las siguientes familias: aminoácidos, amidas cíclicas (como la lactama), ácidos di carboxílicos y di aminas. Dentro de los bio-monómeros más conocidos están el 11-ácido aminoundecanoico y el ácido sebaico producido por la conversión del ácido ricinoleico, el cual se deriva del aceite de castor [15].

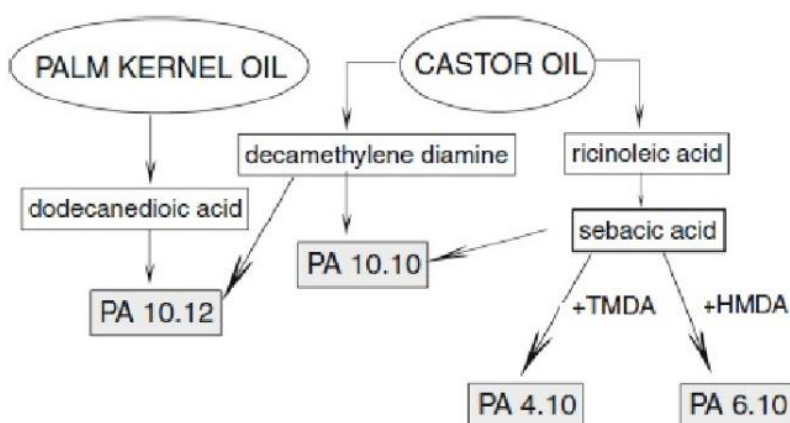


Figura 6 - Ruta esquemática de la obtención de bio-poliamidas a partir de aceites vegetales [14].

Los ácidos grasos presentes en los aceites vegetales pueden ser convertidos, a través de reacciones simples, a monómeros bi-funcionales para la producción de poliamidas mediante una simple policondesación. Como se puede apreciar en la figura 5, polimerizando el ácido dodecanoico, derivado del aceite de la semilla de palma, junto con la decametilen diamina, obtenida a partir del aceite de castor, se consigue una poliamida 10.12 totalmente bio-basada. Según el esquema, si en vez de emplear el ácido dodecanoico empleamos el ácido sebaico, el cual se mencionó previamente que se obtiene a partir de la conversión del ácido ricinoleico, obtendríamos una poliamida 10.10 bio-basada. De igual manera, si empleamos el mismo ácido, pero en este caso sustituimos la decametilen diamina por tetrametilen diamina (TMDA) o por hexametilen diamina (HMDA), obtenemos Bio-PA 4.10 o Bio-PA 6.10 respectivamente.

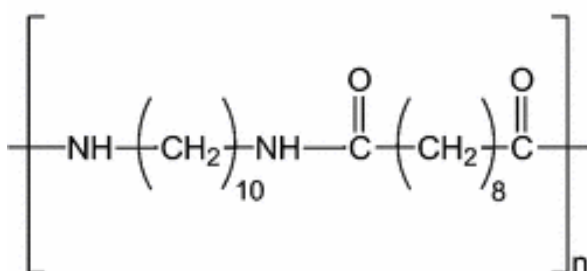


Figura 7 – Estructura química de la PA10.10

En este proyecto se trabajó con una PA Zytel® RS LC1000 BK385 producido por la compañía Dupont, la cual es una PA10.10, con un mínimo de 90% de contenido renovable obtenido a partir del ácido sebaico, diseñada especialmente para procesarse mediante extrusión. En el Anexo 1.2 se encuentra la ficha técnica donde se pueden ver todos los detalles técnicos del polímero. En la tabla 4 se pueden ver, de manera resumida, los valores más relevantes de esta poliamida.



Tabla 4 – Resumen de propiedades más importantes de la poliamida 10.10 empleada en este proyecto.

Property	Test Method	Units	Value	
			DAM	50%RH
<b>Mechanical</b>				
Yield Stress	ISO 527	MPa (kpsi)	60 (8.7)	49 (7.1)
Yield Strain	ISO 527	%	4.6	24
Stress at Break	ISO 527	MPa (kpsi)	36 (5.2)	51 (7.4)
Strain at Break	ISO 527	%	100	210
Nominal Strain at Break	ISO 527	%	50	160
Tensile Modulus	ISO 527	MPa (kpsi)	2100 (305)	1160 (168)
Flexural Modulus	ISO 178	MPa (kpsi)	1740 (252)	
<b>Thermal</b>				
Melting Temperature 10°C/min	ISO 11357-1/-3	°C (°F)	203 (397)	
<b>Processing - Extrusion</b>				
Melt Temperature Range		°C (°F)	215-225 (419-437)	
Melt Temperature Optimum		°C (°F)	220 (428)	
Drying Time, Dehumidified Dryer		h	4 - 6	
Drying Temperature		°C (°F)	80 (176)	
Processing Moisture Content		%	<0.05	

## 4. Procesos de Transformación

### A. Escala Laboratorio: Mezclador Interno

La primera etapa realizada en este proyecto fue el análisis preliminar del comportamiento de las mezclas. Esto se llevó a cabo en un mezclador interno (Brabender Plastic-Corder W50EHT, Brabender GmbH & Co., Duisburg, Alemania) el cual está equipado con un software de medición de torque (WinMix Brabender Mixer software version 3.2.31). El equipo como tal consta de la cámara de mezclado, la cual posee dos husillos contra-rotantes, tres elementos calefactores y un sistema de aire comprimido para regular la temperatura de la cámara de mezclado. La temperatura de la masa se mide directamente mediante un termopar colocado justo en la parte central de la cámara.

Como requisito, dado que ambos materiales son sensibles a degradarse mediante hidrólisis, tanto el REX-PLA como la Bio-PA fueron secados dentro de una cámara de vacío sobre geles de sílice, siempre colocados dentro del secador desde la noche previa a una temperatura de 55 °C para eliminar toda la humedad posible.

Previo al mezclado, la cámara de mezclado fue purgada nitrógeno (N<sub>2</sub>) para reducir al mínimo la presencia de oxígeno y así prevenir la degradación de las mezclas. En la Fig. 8 se puede ver la cámara de mezclado mientras circulaba el N<sub>2</sub>.



Figura 8 - Cámara de mezclado durante la aplicación del N<sub>2</sub>

Posterior a purgar la cámara, se procedió a dosificar una cantidad de 40g de cada mezcla. Estas mezclas se procesaron por un tiempo de 35min, con una velocidad de giro de husillos de 50 rpm y una temperatura de consigna de 210 °C. Una vez transcurrido el tiempo de ensayo, la masa resultante fue convertida a granza utilizando pinzas. Dicha granza fueron luego empleadas para producir placas de grosor nominal de 1mm mediante moldeo por compresión (IQAP LAP PL-15 Hot Plate Press, IQAP Masterbatch SL, Barcelona, España), las cuales se utilizaron para evaluar las propiedades preliminares de las mezclas y determinar así la mezcla óptima (ver sección 6.1).

## B. Preparación de Granza REX-PLA/Bio-PA

Una vez determinada la proporción de la mezcla óptima, 85%REX-PLA/15%Bio-PA en este caso (ver sección 6.1), el siguiente paso fue producir la granza de dicha mezcla. La finalidad principal de esta etapa era homogenizar la mezcla de manera que la fase de Bio-PA estuviera bien dispersa dentro de la matriz de REX-PLA y así evitar al máximo una posible aglomeración de Bio-PA.

Para llevar a cabo esta etapa, se utilizó una extrusora de doble husillo co-rotante con un diámetro de husillo de 25 mm ( $L/D=36$ ) (KNETER 25X24D, Collin GmbH, Ebersberg, Alemania). Cada husillo posee tres “kneading blocks” de 100mm, los cuales son elementos que incrementan el poder de mezclado, igualmente distanciados a lo largo del recorrido. En la Fig. 9 se puede observar un esquema donde se representan los husillos de la extrusora.

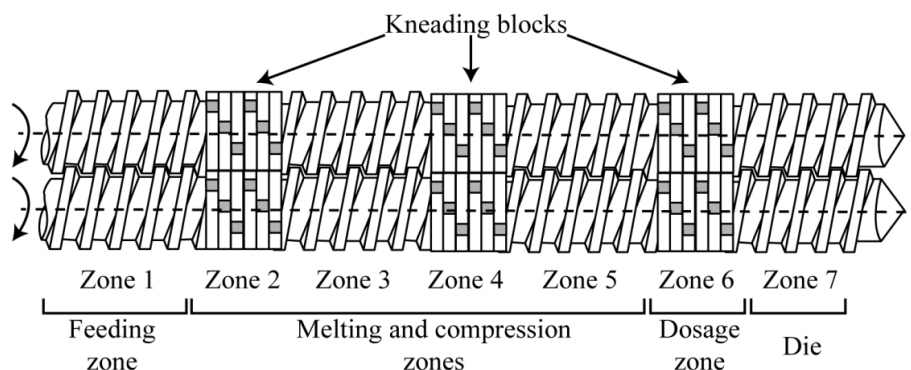


Figura 9 - Esquema representativo de los husillos de la extrusora [12].

Como se puede observar en la figura 8, la extrusora tiene siete zonas a lo largo de su interior. Cada zona tiene su propio elemento calefactor y esto permite establecer un perfil de temperatura en el que esta aumenta a medida que nos movemos desde la zona 1 hacia la zona 7. No existe un perfil ideal ya que este varía en función de que polímeros se estén procesando. En la Tabla 4.2.1 se pueden ver en detalle todos los pasos llevados a cabo para fabricar la granza, incluyendo las condiciones de procesamiento empleadas.

Tabla 5 - Procedimiento empleado para fabricación de pellets.

Paso	Procedimiento
1	Secado de los materiales durante 4h previas a la extrusión.
2	Encender la extrusora y aplicar el perfil de temperaturas siguiente: Zona: 1(150 °C) 2(180 °C) 3(190 °C) 4(200 °C) 5(205 °C) 6(210 °C) 7(210 °C)
3	Conectar la bomba de vacío a la extrusora y aplicar flujo de nitrógeno técnico a una presión de 250 kPa
6	Activar el giro de los husillos a una velocidad de 100 rpm.
7	Dosificar el material de purga (PLA 2002D) durante unos 30 mins.
8	Una vez purgada la máquina, hacer el cambio de dosificación a la mezcla.
9	Establecer la velocidad de dosificación de la maquina a 600 rpm
10	Medir tiempo de residencia.
11	Montar la línea, enfriar el material saliente con el baño de agua y grancearlo.

El tiempo de residencia es el tiempo que permanece el material dentro de la extrusora y es un factor importante a la hora de analizar procesos productivos empleando materiales poliméricos, ya que podría indicarnos si el material que colocamos está en riesgo de degradarse por exposición térmica si el perfil de temperatura es muy elevado. Este se midió al ver que tiempo se demoró en salir la mezcla, la cual es negra, una vez iniciada la dosificación de esta. Para este mezclado, el tiempo de residencia calculado fue aprox. 2 min y 07 seg. Se introdujeron unos 7kg de material inicial (input) y se obtuvieron unos 6.7kg de saliente (output). Esto nos da una pérdida de material de solo un 4.3% de material. Este factor es un indicador de que la mezcla, de cara la procesabilidad y productividad, es un material que no representa una generación de desperdicios muy elevada, lo cual es algo que las empresas toman muy en cuenta a la hora de evaluar materiales alternativos.

### C. Extrusión y Calandrado de Films

La tercera etapa de este proyecto fue la producción de los films a partir de la granza producida en la etapa anterior. Dado que la producción de films induce una orientación al polímero en el sentido de la máquina, la idea consistía en tratar de conseguir que la fase dispersa de poliamida se transformara en micro fibrillas las cuales, a su vez, podrían actuar sobre la matriz de REX-PLA y cambiar los mecanismos de deformación de esta, produciendo un cambio de comportamiento frágil a dúctil.

El primer paso en esta etapa fue la calibración de las rpm de la calandra. Dado que el modelo de calandra empleado (Techline CR72T, Collin GmbH, Ebersberg, Alemania) no posee un regulador que exprese directamente las rpm de los rodillos de enfriamiento, sino que tiene un dial con un contador de la cantidad de vueltas en sentido de las manecillas del reloj que se han hecho. Este marcador de la cantidad de vueltas es lo más cercano a un indicador de la rpm. Debido a esto, fue necesario hacer una relación mediante observación directa.

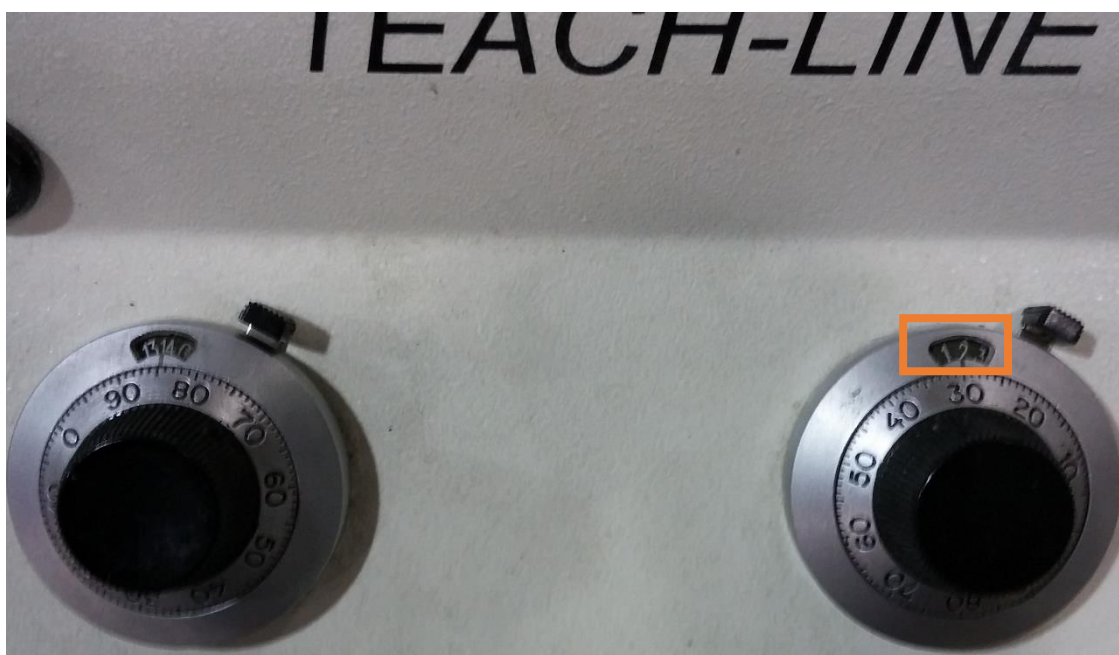


Figura 10 - Diales de control de velocidad de la calandra.

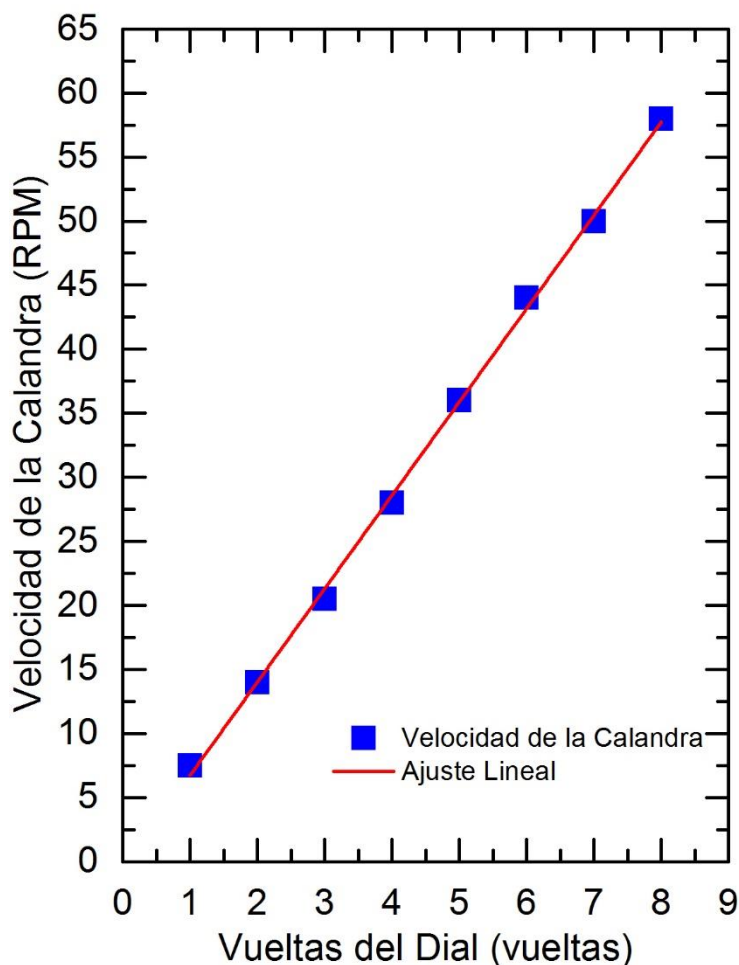


Figura 11 - Relación entre contador de vueltas y rpm reales.

Una vez determinada la relación entre el contador de vueltas y la velocidad de giro de la calandra, se procedió a hacer corridas de prueba con polietileno de baja densidad (LDPE) para tener un mejor entendimiento de todas las variables a tomar en cuenta durante el proceso. Transcurridas unas cuantas corridas de prueba con el LDPE, se pasó a producir films con REX-PLA virgen, los cuales servirían como blanco de comparación, y finalmente films con la mezcla de REX-PLA/Bio-PA. Los films de ambos materiales fueron producidos con una velocidad de giro de husillos de 50 rpm y los siguientes perfiles de temperatura:

Tabla 6 - Perfiles de temperatura empleados para los distintos films.

	<b>Zona 1</b>	<b>Zona 2</b>	<b>Zona 3</b>	<b>Zona 4</b>	<b>Zona 5</b>	<b>Zona 6</b>	<b>Zona 7</b>
<b>REX-PLA</b>	150 °C	160 °C	160 °C	160 °C	175 °C	180 °C	180 °C
<b>REX-PLA/Bio-PA</b>	140 °C	170 °C	175 °C	180 °C	185 °C	195 °C	200 °C

Una observación importante que se puede hacer en esta tabla es que las temperaturas tanto de la zona 6 como de la zona 7 en el perfil de la mezcla son muy cercanas a la  $T_m$  de la PA ( $T_m = 203\text{ °C}$ ). La finalidad de esto fue tratar de tener la fase dispersa de PA lo suficientemente fundida como para que fluyera, pero no demasiado para que retuviera la orientación inducida por la máquina y al enfriarse, se produjeran las micro fibrillas mencionadas previamente.

En cuanto a los films producidos, tanto para los films de REX-PLA como para los de la mezcla, se empleó una nomenclatura con la finalidad de simplificar la identificación de los mismos. En la Tabla 7 se puede ver la nomenclatura y su significado.

Tabla 7 - Nomenclatura empleada para identificar los distintos films.

<b>Tipos</b>	<b>Significado</b>
REXPLA/PA-(3.75/1)	3.75 rpm, calandra a 1mm
REXPLA/PA-(14/1)	14 rpm, calandra a 1mm
REXPLA/PA-(14/0.3)	14 rpm, calandra a 0,3mm
REXPLA/PA-(28/1)	28 rpm, calandra a 1mm
REXPLA/PA-(28/0.3)	28 rpm, calandra a 0,3mm
REXPLA/PA-(36/1)	36 rpm, calandra a 1mm
REXPLA/PA-(36/0.3)	36 rpm, calandra a 0,3mm

Como se evidencia en la nomenclatura, los parámetros que cambiaban eran dos: los rpm a los que giraban los rodillos de la calandra y “calandra”, que hace referencia a la apertura entre los primeros rodillos de la calandra. Básicamente, las rpm es el parámetro que se relaciona directamente con la cantidad de orientación inducida, mientras que la apertura de los rodillos de la calandra simplemente asegura que el film tenga el mismo grosor a todo lo ancho del mismo.

## 5. Métodos Experimentales

La caracterización de los films producidos se puede separar en tres etapas según el método experimental empleado. A continuación se detallan los procedimientos empleados para cada etapa.

### A. Caracterización Morfológica

Para fines de la caracterización morfológica solo se obtuvieron imágenes de films tipo 3.75/1 y 36/1, tanto para REX-PLA como para la mezcla REXPLA/PA, ya que nos permitía tener idea de la morfología de un film poco orientado (3.75 rpm) y de uno bastante orientado (36 rpm). Los films se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en la ETSEIB utilizando un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM 5610) para observar las muestras.

La preparación de las muestras para SEM a partir de los films consta de dos pasos: en el primero se preparan los films para hacer fractura criogénica con ellos y en el segundo se recortan los films rotos para adecuarlos a la microscopía. Un segundo tipo de muestras se prepararon como se ha descrito, solo que se agregó un paso de ataque químico con una disolución de KOH 1 M en mezcla Metanol/Agua = 2:1 v/v para poder remover superficialmente el REX-PLA y revelar así la fase dispersa de poliamida. Un tercer tipo de muestras se prepararon directamente a partir de las probetas rotas luego de ensayarlas a tracción uniaxial.

Dado que la mezcla analizada no es un material conductor, fue necesario metalizarlas usando un revestido de platino aplicado mediante bombardeo iónico (sputter coater, Bal-Tec SCD005).

Debido a que el material extruido tiene naturalmente dos direcciones, la dirección en la que sale el fundido (MD, melt direction) y la otra que es perpendicular a esta (TD, transversal direction), se buscaba obtener imágenes en ambas direcciones, de manera que se pudieran apreciar los efectos de la orientación inducida por la calandra al comparar las imágenes MD contra las TD. Es importante resaltar que las imágenes



hechas a la superficie revelada por el corte MD realmente nos muestra una imagen de la morfología TD, y viceversa. En la Fig. 12 se puede apreciar un poco mejor esto.

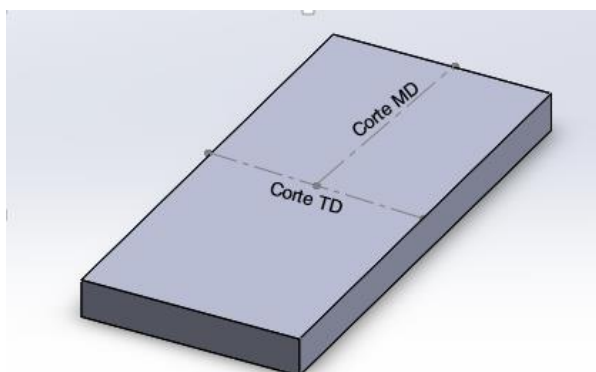


Figura 12 – Esquema de los cortes hechos en un film para la preparación de las muestras SEM

## B. Caracterización Térmica

La calorimetría es una técnica para determinar la cantidad de calor absorbida o liberada por una sustancia o material a medida que sufre un cambio físico o químico. Dichos cambios afectan la energía interna del material y, a una presión constante, esta se conoce como entalpía (H). El cambio en la entalpía de un material es medido con la ayuda de un calorímetro, analizando la diferencia entre los flujos de calor, comparando las muestras con una referencia vacía. La caracterización térmica de los films se realizó mediante calorimetría diferencia del barrido (DSC) en un equipo MDSC Q2000 Instrument (TA Instrument, New Castle, DE, EEUU).

Todos los experimentos se realizaron dentro de una atmósfera de nitrógeno seco. El peso de las muestras oscilaba entre 5-6 mg y estas se encapsularon dentro de recipientes de aluminio "Tzero DSC". Mediante este ensayo, siguiendo las indicaciones de la norma ISO 11357-1, se determinaron los parámetros térmicos más relevantes del material, los cuales son las temperaturas características de transición ( $T_g$ ,  $T_{cc}$ ,  $T_m$ ) y las entalpías asociadas a cada transición, para cada condición de estirado de los films. Es importante resaltar que, para evitar los posibles efectos no deseados de la piel generada en los extremos, todas las muestras se extrajeron de la parte central los films.

El protocolo seguido para llevar a cabo los DSC de las muestra de REX-PLA consistió de los siguiente pasos: una estabilización de la temperatura de la recamara a 20 °C, un primer calentamiento desde 20 °C hasta 200 °C empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, un enfriamiento desde 200 °C hasta 30 °C empleando una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min y, por último, un segundo calentamiento desde 20 °C hasta 200 °C empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Cabe destacar que el protocolo completo solo llevó a cabo para la primera muestra ya que el enfriamiento y el segundo calentamiento serían muy similares sin importar la cantidad de orientación que tuviera el film inicialmente. Para el resto de las muestras solo llevó a cabo el primer calentamiento.

El protocolo seguido para llevar a cabo los DSC de las muestras de REX-PLA/PA fue el mismo, excepto que la temperatura máxima alcanzada en este caso fue 220 °C. Esto se debe a que para este caso se tenía la fase dispersa de PA, la cual funde alrededor de 203 °C.

El primer calentamiento nos ofrece información al respecto de la situación actual del material, por ejemplo la historia termo-mecánica y el % de cristalinidad que trae el material desde el proceso productivo o el efecto del envejecimiento físico. Por otro lado, el enfriamiento y el segundo calentamiento, los cuales borran toda historia previa que tenía el material, nos permiten evaluar las propiedades térmicas del material sin ninguna influencia de factores externos. El enfriamiento nos revela el comportamiento del material a medida que cristaliza y su principal objetivo es proporcionar al material una velocidad de enfriamiento lo suficientemente controlada como para que este tenga la posibilidad de cristalizar apropiadamente. El segundo calentamiento nos sirve para analizar el comportamiento “natural” del material y así poder comparar con el primer calentamiento y evaluar la influencia del procesamiento.

### **C. Caracterización Mecánica**

La caracterización mecánica de los films se realizó mediante ensayos de tracción uniaxial siguiendo la norma ASTM-D638. Las probetas, tipo IV según la norma, fueron extraídas de la parte central de todos los films, manteniendo el eje central de la probeta paralelo a la dirección de salida del fundido (MD). En la figura 5.3.1 se pueden

ver la geometría de las probetas, así como sus dimensiones correspondientes. Todas las dimensiones están expresadas en mm.

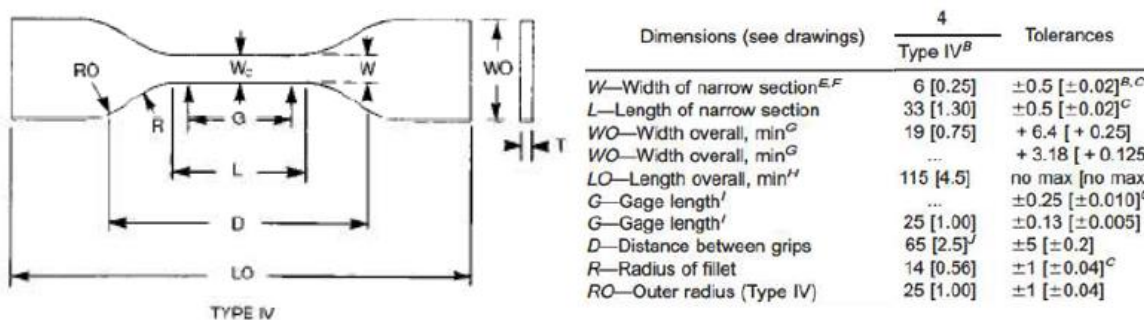


Figura 13 - Probeta tipo IV y sus dimensiones según la norma ASTM D638

Dado que las propiedades relevantes de un film se caracterizan a distintas velocidades, debido a la sensibilidad de los polímeros a la velocidad de deformación, se hizo un método de ensayo en el cuál se hacía una rampa de velocidades. Normalmente, parámetros como el módulo de elasticidad (E) se evalúan a una velocidad de desplazamiento de mordazas de 1 mm/min, mientras que otros parámetros como la tensión de cedencia ( $\sigma_{ys}$ ) y la elongación a la ruptura ( $\epsilon_b$ ) se miden a una velocidad de desplazamiento de mordazas de 10 mm/min. Es por esto que, para fines de este proyecto, el método experimental que se llevó a cabo consistió en someter los films a tracción uniaxial a una velocidad de 1 mm/min durante 50 seg, para fines de obtener los valores para posteriormente calcular el módulo E, pasando luego a una velocidad de 10 mm/min para determinar el resto de los parámetros.



Figura 14 - Imagen de la máquina de ensayo universal Galdabini SUN 2500® del CCP

Todos los ensayos fueron realizados con una máquina de ensayos universales (SUN 2500, GALDABINI, Cardano al Campo, Italia) equipada con una célula de carga de 1kN. La medida del desplazamiento real de la zona G de la probeta (ver Fig. 5.3.1) se realizaron con un video extensómetro (OS-65D CCD, Minstron, Taipei, Taiwán) junto con su respectivo software desarrollado para Windows (Messphysik, Fürstenfeld, Austria). Los datos obtenidos de la maquina son: el desplazamiento del cabezal, el desplazamiento medido por el vídeo extensómetro y los valores de fuerza de los ensayos. Con estos datos se calculan los valores de la tensión aplicada en la probeta y su deformación de tracción, siguiendo el procedimiento sugerido por la norma ISO-527-1.

$$\sigma = \frac{F}{H \cdot B}$$

Ecuación 1 – Ecuación para el cálculo de la tensión ingenieril según ISO-527-1.

Donde:

$\sigma$  = Tensión ingenieril (MPa). F = fuerza aplicada de la probeta (N).

H = Espesor de la probeta (mm). B = Anchura de la probeta (mm).

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

Ecuación 5. Ecuación del cálculo de la deformación de cada probeta según ISO-527-1.

En donde:

$\varepsilon$  = Deformación unitaria de la probeta.

$\Delta L$  = Desplazamiento del cabezal o deformación medida por el extensómetro (mm).

$L_0$  = Longitud inicial entre apoyos (mm).

## 6. Resultados y Discusión

### A. Resultados Brabender

Como se ha explicado anteriormente, este proyecto, conjuntamente con otros proyectos de investigación, forman parte de un macro proyecto llevado a cabo por el CCP (MAT2013-40730-P) para la mejora de las propiedades mecánicas del PLA. Todos los resultados y conclusiones correspondientes a los experimentos realizados en el mezclador interno Brabender son parte del alcance del proyecto “*Preparation of Bioblends by reactive extrusion: Preliminary study in laboratory-scale*” realizado por la Ing. Juliana Urbina como su trabajo final de master.

Según los resultados obtenidos en dicho TFM, la mezcla de 80wt% REX-PLA y 20wt% Bio-PA presenta en su morfología la formación de las micro fibrillas, las cuales son deseadas para obtener la mejoras en las propiedades del REX-PLA que se buscan, mientras que 90wt% REX-PLA y 10wt% Bio-PA no presentaba ningún indicio de micro fibrillas. Para ubicarnos en un punto medio y sin ser un porcentaje de Bio-PA demasiado elevado, manteniéndose así la viabilidad económica de esta propuesta, se decidió emplear 85% REX-PLA y 15wt% Bio-PA.

### B. Morfología de las muestras

Antes de analizar la morfología de los films obtenidos, es interesante ver el efecto de la presencia de la Bio-PA dentro de la matriz de REX-PLA.

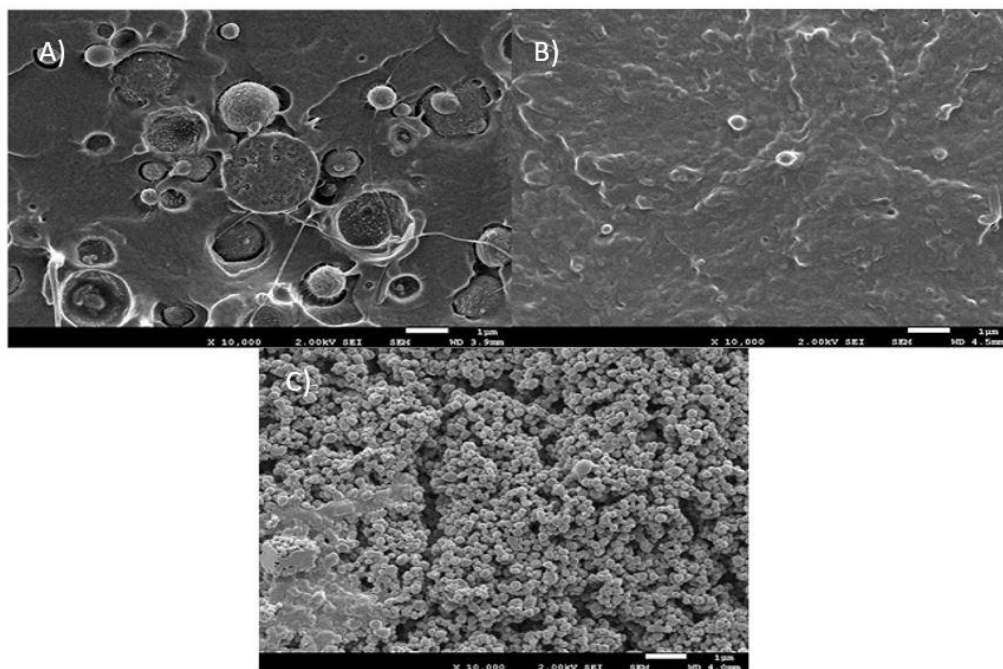


Figura 15 - Fotos SEM tomadas para distintas mezclas (todas a 85%/15%): (A) PLA/PA, (B) REX-PLA/PA, (C) REX-PLA/PA revelado.

En la Fig. 15 podemos apreciar el notable efecto de simplemente cambiar la matriz de PLA por una de REX-PLA. En la imagen (15-A) vemos como la fase de Bio-PA se encuentra embebida en la matriz de PLA con cierto grado de interconexión en la intercara, sin embargo el tamaño de partícula es considerable indicando que la dispersión de la PA no es muy elevada. Por otro lado, en la imagen (15-B) se ve como no se distingue tan fácilmente la matriz de la fase dispersa. En la imagen (15-C), la cual es igual a la (15-B) excepto que se ha removido superficialmente la matriz de REX-PLA con una disolución de KOH 1 M en mezcla Metanol/Agua=2:1v/v, vemos que se revela una fase de Bio-PA con un tamaño de partícula mucho menor al de la imagen (15-B), lo que podría indicarnos una dispersión bastante mejorada al tener la matriz de REX-PLA. Esto podría atribuirse al hecho de que el agente estireno-acrílico epoxi multifuncional (saemf) utilizado para la extrusión reactiva del REX-PLA favorece la dispersión de la Bio-PA debido a la interacción de esta con los grupos funcionales de dicho agente.

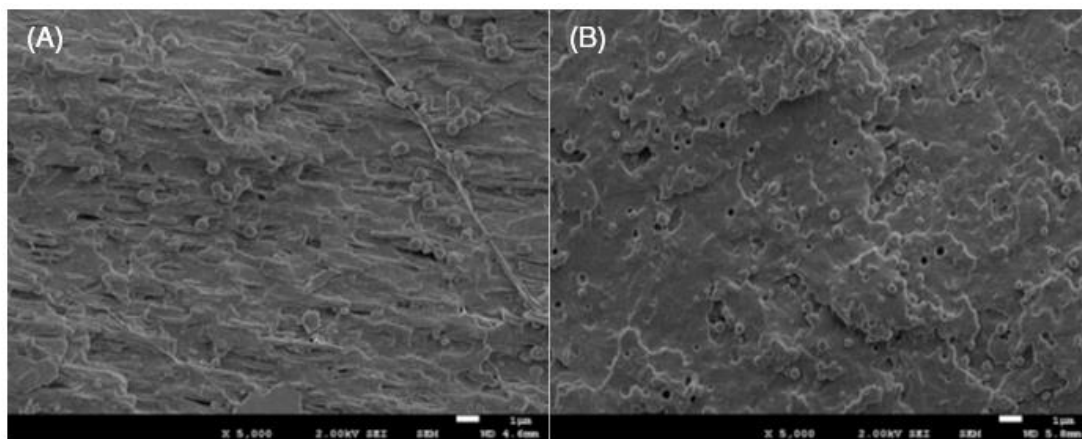


Figura 16 – Fotos SEM de un film REXPLA/PA-(3.75/1): (A) Corte en MD, (B) Corte en TD.

En la figura 16 vemos las imágenes SEM de un film producido con una velocidad de recogida de la calandra de 3.75 rpm. Como se puede observar al comparar la imagen (A) con la (B), a pesar de la baja velocidad, hay una cierta orientación inducida en el sentido MD, producida fundamentalmente por el proceso.

Por otro lado, en la Fig.17 vemos una comparación entre el corte en MD de un film producido a una velocidad recogida de 3.75 rpm y el corte en MD de un film producido a una velocidad de 36 rpm. Como se puede apreciar, en la imagen (17-A) aún se puede distinguir un poco la fase de Bio-PA, la cual viene siendo las pequeñas zonas semi-globulares dentro de la matriz, mientras que en la imagen (17-B) ya no se distingue nada dado que está todo estirado y orientado en sentido MD.

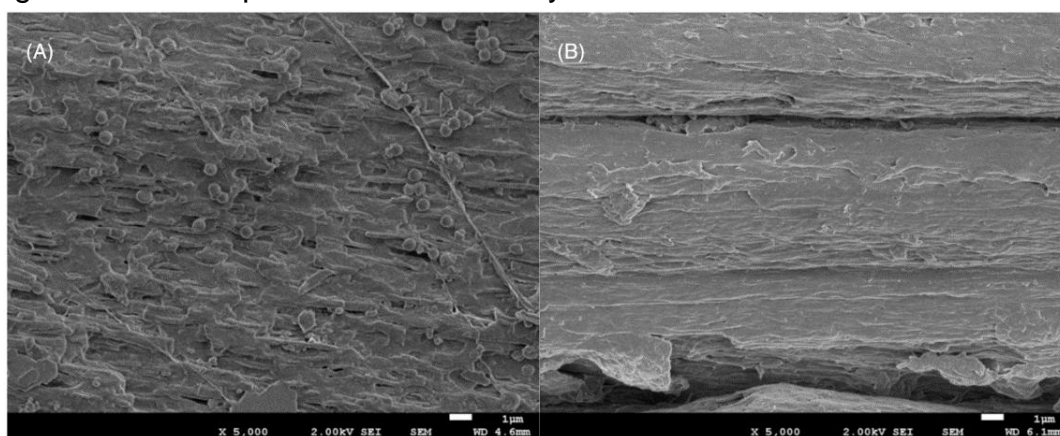


Figura 17 – Fotos SEM de un film REXPLA/PA: (A) -(3.75/1), (B) -(36/1).



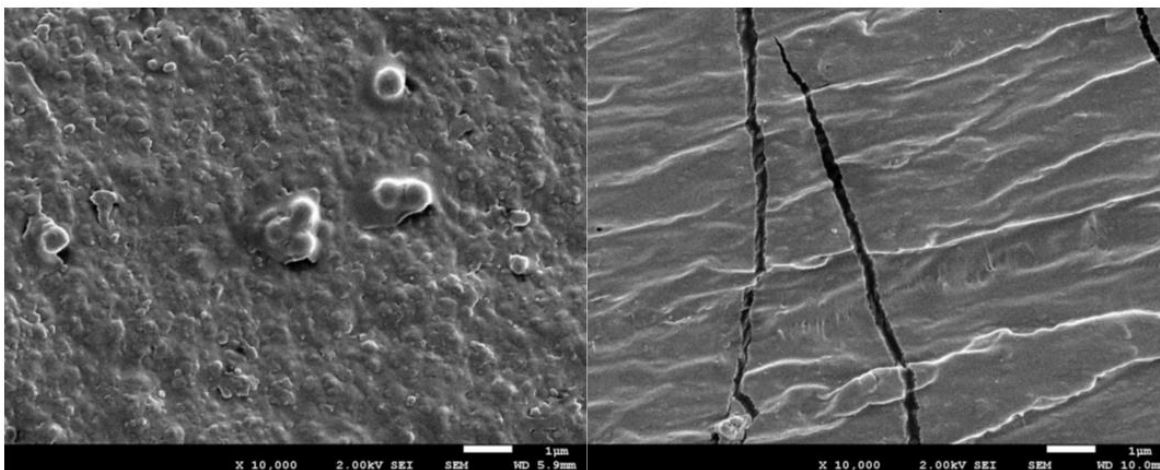


Figura 18 - SEM de films luego de la tracción: (A) REXPLA/PA-(3.75/1) y (B) REXPLA/PA-(36/1).

En la figura 18, es muy notable que para el caso B, la presencia de las grietas a lo largo de la matriz podría ser un fuerte indicador de que se ha sobrepasado el límite de orientación que admite el material.

### C. Comportamiento Térmico

El análisis del comportamiento térmico de los films se realizó mediante DSC, tal y como se explicó en la sección 5.2. La idea consistía en analizar si había alguna tendencia de variación en los parámetros térmicos principales en función del aumento de la orientación inducida a los films. Para hacerlo se analizaron las transiciones termodinámicas que experimentan las muestras de los films durante los ensayos. Estas transiciones se reflejan en forma de máximos (picos) y mínimos (valles) en las curvas del flujo de calor en función de la temperatura. Estos máximos o mínimos de las curvas aparecerán según se trate respectivamente de una transición endotérmica o exotérmica.

Los parámetros térmicos analizados fueron los siguientes: temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalización en frío ( $T_{cc}$ ), entalpía de cristalización en frío ( $\Delta H_{cc}$ ), la entalpía de fusión cristalina ( $\Delta H_m$ ) y la temperatura de fusión cristalina ( $T_m$ ). En la tabla 8 se puede ver una recopilación de todos los parámetros térmicos medidos para cada condición de estirado.

Tabla 8 – Resumen de los parámetros térmicos medidos.

Parámetros	REXPLA (Sin orientación)	REXPLA- (3.75/1)	REXPLA- (14/1)	REXPLA- (28/1)	REXPLA/PA (Sin orientación)	REXPLA/PA- (3.75/1)	REXPLA/PA- (14/1)	REXPLA/PA- (28/1)
$T_{g,m}$ (°C)	60,88	60,13	61,40	61,17	61,10	60,97	58,80	61,78*
$T_{cc}$ (°C)	111,24	109,36	110,27	101,18	106,01	100,11	103,02	96,65
$\Delta H_{cc}$ (J.g- 1)	24,95	25,29	31,91	29,38	19,49	20,01	23,98	25,01
$T_{mp1}$ (°C)	166,00	166,48	166,23	165,77	165,99	165,15	165,35	165,19
$T_{mp2}$ (°C)	n/a	n/a	n/a	n/a	199,30	199,53	198,78	198,21
$\Delta H_m$ (J.g-1)	27,49	33,91	33,53	33,70	23,37	24,06	26,61	29,05
$X_c$ (%)	3,19	10,83	2,04	5,43	4,88	5,09	3,31	5,08

En el primer gráfico analizado, Fig. 19, vemos un comparativo de los films de REX-PLA obtenidos a distintas velocidades de calandra. El primer calentamiento ofrece información sobre la situación cristalina generada directamente tras la extrusión de los films.

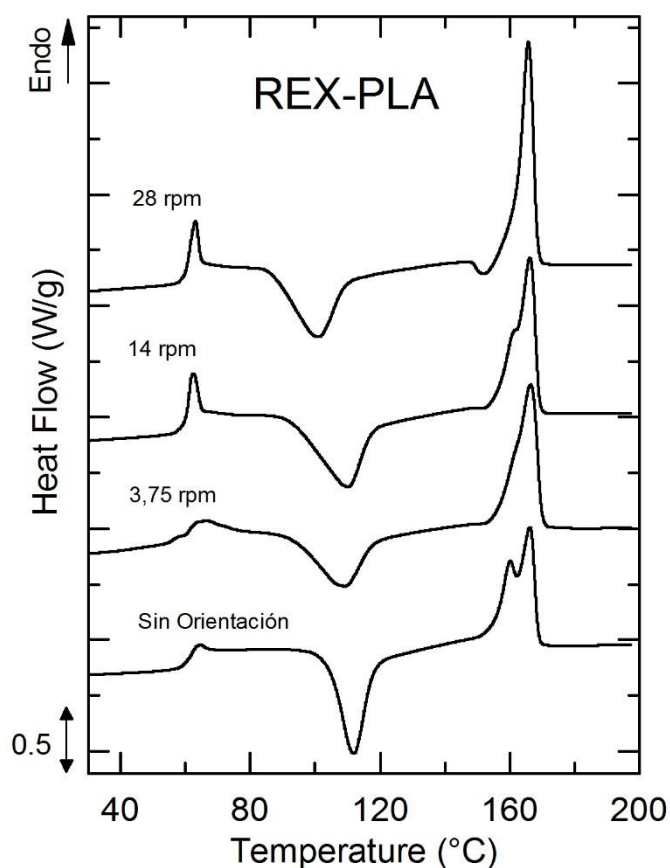


Figura 19– 1er calentamiento para los films de REX-PLA obtenidos a distintas velocidades de calandra.

Una de las primeras observaciones que se puede hacer a la Fig 19 es que, a medida que incrementa la velocidad de la calandra, vemos como la zona de la curva que corresponde a la Tg se agudiza y parece más un pico que una transición sutil. Normalmente un pico en la zona de Tg se atribuye a gran relajación molecular [17] la cual, en este caso en particular, es producto de la alta orientación inducida siendo disipada cuando las cadenas adquieren la movilidad característica de la Tg.

A medida que nos desplazamos sobre el barrido de temperaturas, vemos que otra tendencia que también llama la atención es que el valle exotérmico correspondiente a la cristalización en frío se desplaza a menores rangos de temperatura a medida que la orientación inducida va aumentando, lo que puede prestarse a que la cristalización en frío se dé a mayores grados de sub-enfriamiento. Esto mismo se confirma luego al analizar el pequeño valle exotérmico que se presenta justo antes del pico de fusión, el cual es característico de la reorganización molecular que experimenta el REX-PLA cuando ha sido enfriado a menos de 100 °C [16]. Dicho valle exotérmico se hace cada vez más pronunciado a medida que se incrementa la orientación inducida ya que, como se mencionaba previamente, al haber un mayor grado de sub-enfriamiento durante la cristalización en frío, hay una mayor proporción de cristales imperfectos que favorecerán la reorganización  $\alpha'$ - $\alpha$ .

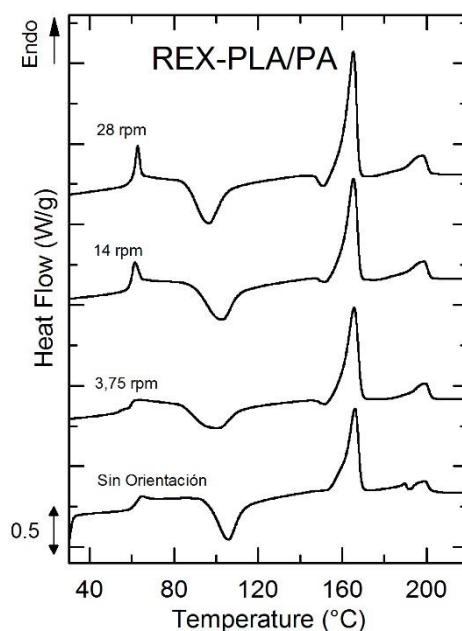


Figura 20 – 1er calentamiento para los films de REX-PLA/PA obtenidos a distintas velocidades de calandra.

En la figura 20 tenemos el mismo comparativo, pero en este caso para los films hechos a partir de la mezcla REX-PLA/PA. Al igual que para las curvas de la figura 18, vemos tendencias que similares, como el cambio de la forma de la Tg y el desplazamiento de la cristalización en frío a menores temperaturas a medida que incrementa la orientación inducida, pero también vemos algunos comportamientos exclusivos para este caso, dada la presencia de la PA en la mezcla. El primer comportamiento particular que podemos resaltar es que el valle exotérmico correspondiente a la reorganización molecular se presenta desde la primera condición de estirado. Esto es interesante ya que podría indicar que la poliamida podría tener cierta influencia sobre la reorganización molecular y su sensibilidad a la orientación inducida por los procesos productivos.

Otro aspecto importante que podemos resaltar de esta figura es el comportamiento a fusión de la poliamida. Para la curva del segundo calentamiento de la mezcla (sin orientación) vemos que aparece un doble pico de fusión correspondiente a la poliamida. Sin embargo, desde que se introduce un mínimo de orientación, la fusión de la poliamida se caracteriza por un solo pico de fusión, el cual tiene un ancho que es prácticamente el mismo que abarcan los dos picos en la curva sin orientación. Este fenómeno ha sido estudiado y atribuido al hecho de que en la poliamida 10.10, el pico de menor temperatura de fusión puede corresponder a cristales imperfectos con menor estabilidad térmica o cristales formados por cristalización secundaria durante el calentamiento [15].

## D. Comportamiento Mecánico

Por último, se realizó la caracterización mecánica de los films. Para ello, se llevó a cabo el procedimiento descrito en la sección 5.3. El análisis del comportamiento mecánico se dividió en dos puntos claves a evaluar: el mecanismo de deformación de los films y el efecto de la orientación inducida sobre las propiedades mecánicas. Los parámetros evaluados para analizar dicho comportamiento fueron: el módulo de elasticidad (E), la tensión de cedencia ( $\sigma_{ys}$ ), el grado de ablandamiento (para el caso de los films de la mezcla) y, por último, la deformación a la rotura. En la tabla 9 se resumen los valores obtenidos de dichos parámetros.

Tabla 9 – Resumen de parámetros mecánicos obtenidos.

Material	Tipo	E (GPa)	$\sigma_{ys}$ (MPa)	$\sigma_{cd}$ (MPa)	Ablandamiento	$\epsilon_{ult}$
REX-PLA	3.75/1	3,185 ± 0,221	68,32	n/a	n/a	0,09
	14/1	3,358 ± 0,047	64,35	n/a	n/a	0,23
	28/1	3,541 ± 0,186	67,98	n/a	n/a	0,21
REX- PLA/PA	3.75/1	2,871 ± 0,074	67,06	38,03	43%	1,33
	14/1	3,086 ± 0,157	62,35	41,53	33%	1,76
	28/1	2,689 ± 0,185	58,03	44,75	23%	1.16

### I. Mecanismo de deformación

Como se ha mencionado previamente, una de las principales limitantes del PLA es su fragilidad y una de las razones fundamentales para llevar a cabo este proyecto, es el tratar de, mediante la introducción de una segunda fase dispersa de un polímero más tenaz, tratar de cambiar los mecanismos internos del PLA y obtener un comportamiento más dúctil. En la figura 21 vemos una foto de como se ve cada probeta luego de la tracción, tanto para el REX-PLA como para la mezcla REX-PLA y en la figura 22 vemos un comparativo de la curvas de tensión ingenieril vs deformación ingenieril de los films de REXPLA-(3.75/1) contra los films de la mezcla de REXPLA/PA-(3.75/1).

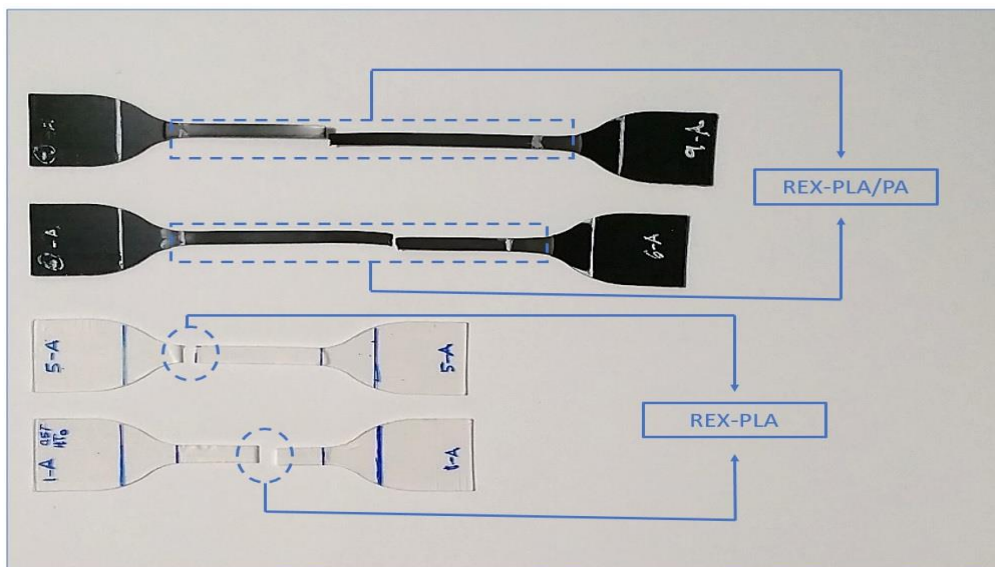


Figura 21 - Comparación entre las zonas deformadas de las probetas luego de fractura

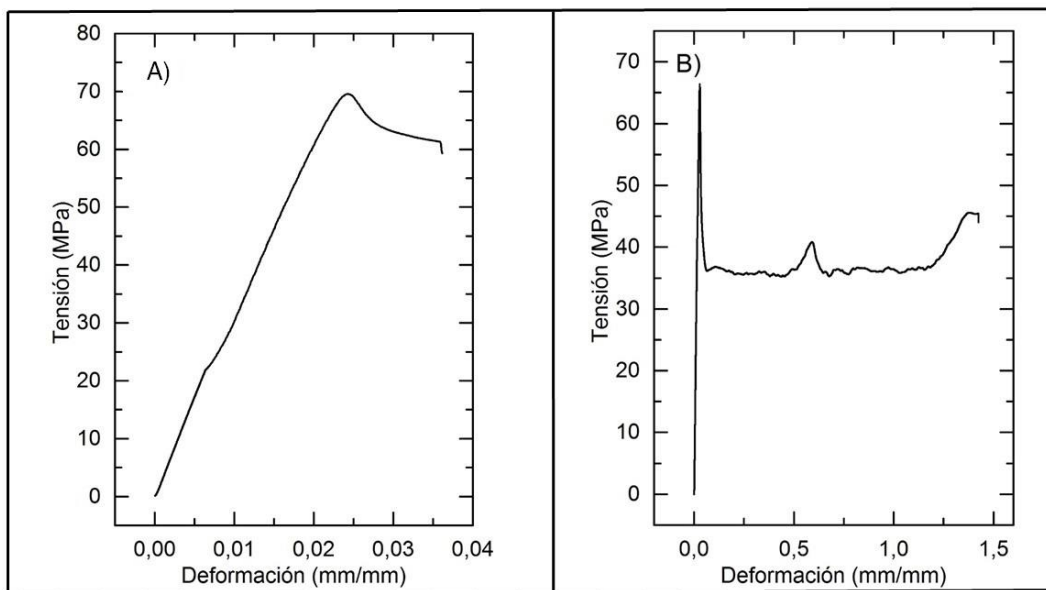


Figura 22 – Comparación entre: A) Curva típica REX-PLA y B) Curva típica REX-PLA/PA

Como se observa en las figuras 20 y 21, la inclusión de la poliamida cambia totalmente el comportamiento a tracción uniaxial del REX-PLA. Se logró cambiar el comportamiento de frágil a uno dúctil, incluyendo una propagación de cuello estable. Una hipótesis que podría explicar este fenómeno sería que la fase dispersa de poliamida, la cual es dúctil, actúa dentro de la matriz de REX-PLA, la cual es rígida, como una carga flexible que absorbe energía a la hora de ser sometida a la tracción.

Desarrollando un poco más esto, y dado el hecho que tenemos parte de la fase de PA en forma de micro fibrillas (ver figura 15), podríamos plantearnos la hipótesis de que dichas fibrillas actúan como puntos de anclaje dispersos alrededor de la matriz los cuales frenan o ralentizan el crecimiento de cavidades internas que se van generando dentro del material a medida que este empieza a deformarse, cambiando así el micro mecanismo de deformación característico del material (formación de micro vacíos o “crazes”) a un micro mecanismo similar al de un material dúctil (cedencia por cizalladura).

Es importante destacar que, a pesar de haber cambiado totalmente el mecanismo de deformación, tanto el módulo elástico como el límite de cedencia no disminuyeron tanto, -10% y -2% respectivamente, pero se obtuvo una mejora significativa en la deformación a rotura (+1.400%).

## *II. Influencia de la orientación inducida*

Una vez analizado el cambio en el comportamiento del REX-PLA como fruto de la presencia de la fase dispersa de poliamida, el segundo aspecto a analizar es la posible influencia de la orientación inducida sobre las propiedades mecánicas. La idea es determinar si hay algún tipo de tendencia que podría ser interesante analizar. En la figura 23 podemos ver los comportamientos a tracción uniaxial de los films de REX-PLA producidos a distintas velocidades de recogida de la calandra. En la figura 24 podemos ver la misma comparación, pero para los films de REX-PLA/PA. Es importante destacar que, para fines de comparación, los films que son de baja orientación (3.75 rpm) fueron tomados como los de referencia.

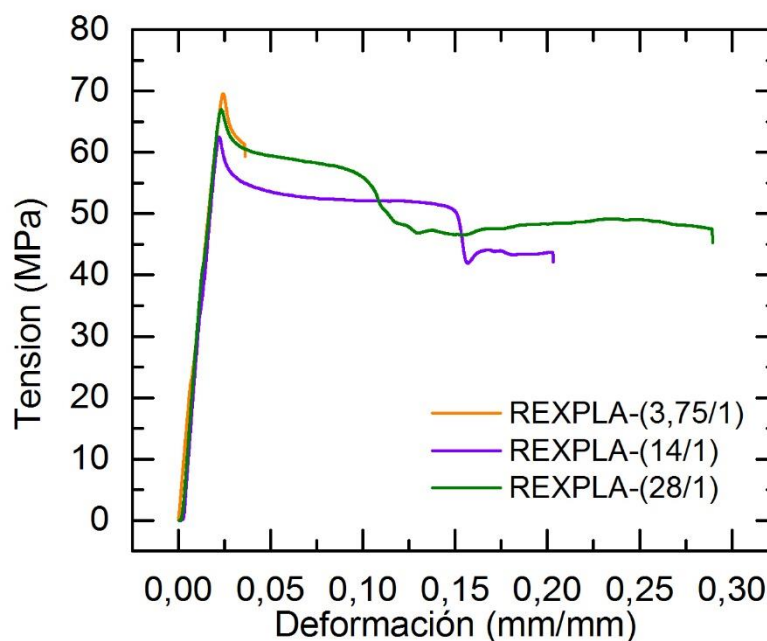


Figura 23 – Comparación de las diferentes curvas tensión–deformación para las distintas orientaciones de REX-PLA.

Empezando por el primer parámetro mecánico evaluado, vemos que, para el caso del REX-PLA, el incremento de la orientación inducida tiene un efecto sobre el módulo elástico de los films evaluados, aunque no muy pronunciado. Se puede observar en la tabla 9 que a medida que incrementamos la orientación, hay un incremento de alrededor de un 5% en el valor promedio del módulo de elasticidad. Este fenómeno es típico en films producidos mediante extrusión ya que, mientras más orientación tiene el film, mayor número de cadenas estarán alineadas en dirección la paralela al eje en el que se aplica tracción uniaxial cuando se analizan probetas en MD. Al tener más cadenas orientadas en el mismo sentido que la fuerza que se les aplica, se produce este ligero incremento en el valor del módulo.

Al igual que en el caso del módulo de elasticidad, la tensión de cedencia es otro parámetro mecánico que no se vio muy afectado al variar la cantidad de orientación. Solo al comparar los films REXPLA-(14/1) con los de referencia, vemos que la máxima disminución en el límite de cedencia es de tan solo un 5%.



En tercer lugar, la elongación a la rotura fue un parámetro que se vio un poco más afectado, aunque prácticamente no varía una vez se comparan los films con orientación considerable.

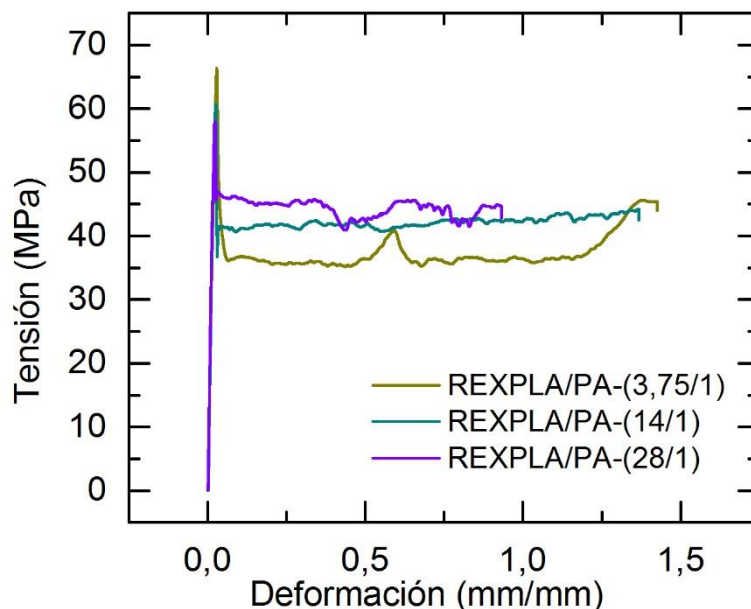
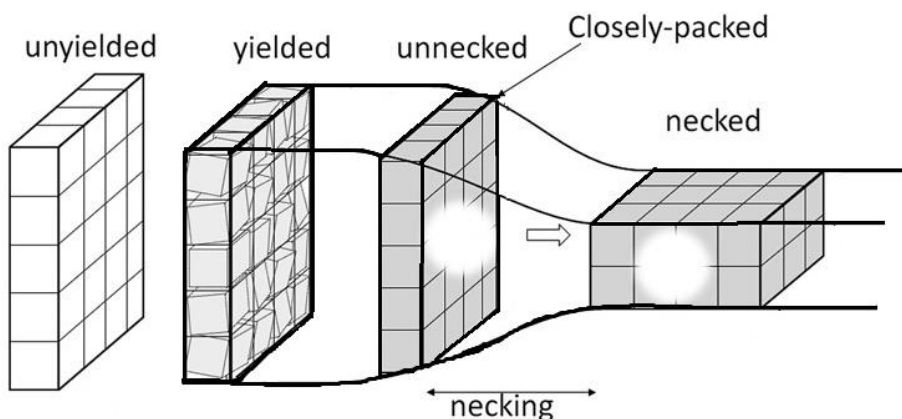


Figura 24 – Comparación de las diferentes curvas tensión–deformación para las distintas orientaciones de REX-PLA/PA.

Al igual que en el caso de los films de REX-PLA, los films de la mezcla no presentaron una variación significativa en los valores de módulo de elasticidad. Vemos que el valor más elevado del módulo fue para los films con orientación moderada, 3.086 GPa, mientras que el valor mínimo fue para los films con orientación elevada, 2,689 GPa. Si comparamos este comportamiento con el caso de los films de REX-PLA, vemos que hay una diferencia marcada. Vimos que en el caso de REX-PLA a medida que se incrementaba la orientación, el modulo incrementaba, sin embargo en este caso vemos que el modulo se incrementa al pasar de los films con baja orientación a los de orientación moderada, pero al pasar los films con orientación elevada el módulo cae. Podríamos atribuir esto a la misma observación que se hizo en la figura 17. El cuarteo observado en el interior de la matriz post-tracción podría ser un indicador de que efectivamente los films con orientación elevada, dígame los REXPLA/PA-(28/1), tienen demasiada orientación, significando esto que se ha pasado el punto teórico de la máxima orientación que puede soportar el material antes de empezar a perder propiedades.

En cuanto al comportamiento del límite de cedencia, vemos que este parámetro sí presenta una tendencia regular para el caso de estos films. Vemos que a medida que se incrementa la orientación, el límite de cedencia decrece gradualmente. Numéricamente, vemos que hay una caída de aproximadamente un 7% para ambos casos cuando se pasa de REXPLA-(3.75/1) a REXPLA-(14/1) y de REXPLA-(14/1) a REXPLA-(28/1).

Un parámetro que se analizó específicamente para el caso de los films de REX-PLA/PA fue el grado de ablandamiento por deformación o “strain softening”. Este parámetro solo se midió para los films de REX-PLA/PA ya que estos fueron los que presentaron un cuello con propagación. Dicho parámetro es indicador de que tanto disminuye la tensión dentro del material a medida que este propaga su cuello hasta estabilizarse.



Partiendo del esquema planteado en la figura 6.4.5 sobre lo que ocurre durante la formación del cuello, el hecho de que el grado de ablandamiento disminuya con la

Figura 25 – Esquema ilustrativo del fenómeno local de necking. (Adaptada de [18])

orientación tiene sentido ya que, a medida que se incrementa la orientación del film, la cantidad de cadenas que podrán tener la capacidad transformarse desde un estado lamelar no orientado a uno totalmente orientado será menor dado que, debido a la orientación con la que el film sale de la máquina, habrá más lamelas orientadas en el sentido de la fuerza aplicada (recordando que los films se ensayaron en MD).

## 7. Conclusión

Después de analizar los resultados obtenidos en la preparación y caracterización de los films producidos con distintos niveles de orientación, podemos concluir, según el orden de los resultados obtenidos, lo siguiente:

### **Resultados del Brabender**

Luego de evaluar distinta proporciones de variando los %wt de REX-PLA y de Bio-PA, se decidió que la formulación óptima era 85wt%REX-PLA/15wt%Bio-PA. Esta decisión se tomó basada principalmente en el hecho de que para la formulación de 80wt%REX-PLA/20wt%PA, la morfología presenta en su morfología la generación incipiente de las micro fibrillas deseadas, mientras que para 90wt%REX-PLA/10wt%PA no se encontró ninguna. Al combinar este hecho con el factor de que un 20wt%PA es un porcentaje muy elevado para fines de escalado del proceso a un nivel industrial, se optó por emplear un 15wt%PA ya que es un punto intermedio.

### **Morfología de las Muestras**

Como se comentó previamente, las imágenes SEM nos revelaron unas cuantas observaciones importantes: (i) la sustitución de la matriz de PLA por una matriz de REX-PLA muestra favorecer significativamente la dispersión de la fase de poliamida (ii) la orientación fue introducida efectivamente a la matriz sin descohesión interfacial y con presencia de micro fibrillas y (iii) la matriz no tolera una cantidad de orientación ilimitada ya que se observó que para cantidades muy elevadas de orientación (36 rpm) la matriz presenta un cuarteo significativo.

### **Comportamiento Térmico**

Las curvas de DSC realizadas para estudiar el comportamiento térmico de las muestras mostraron que la cantidad de orientación inducida afecta directamente la forma de la curva correspondiente a la Tg del material, volviéndose esta cada vez más un pseudo-pico, debido principalmente a la cantidad de relajación que se produce una vez se alcanza la movilidad característica de la Tg. Por otro lado, la cristalización en frío se produce a mayores grados de sub-enfriamiento con la presencia de la Bio-PA.

Esto cual se corrobora con el incremento del valle exotérmico típico del reorganizamiento molecular que experimenta el REX-PLA alrededor de los 100 °C.

### **Comportamiento Mecánico**

Los ensayos de tracción uniaxial empleadas para analizar el comportamiento mecánico de los films evidenciaron un cambio significativo al incluir la bio-PA, cambiando el comportamiento mecánico de uno frágil a uno dúctil con propagación de cuello. Al evaluar los valores de los parámetros mecánicos y su variación en función de la orientación, vemos que los valores del módulo de elasticidad y límite de cedencia no varían significativamente, mientras que hubo una mejora substancial en la elongación a rotura de los films. Al analizar el efecto del nivel de orientación en el film, vemos que la condición (14/1) presentó una buena relación entre los parámetros mecánicos, pero la condición (28/1) ya presenta un deterioro de las propiedades mecánicas notable, lo cual puede ser atribuido al cuarteo observado en la matriz en la sección de morfología.

### **Propuestas de continuidad**

Como propuestas futuras para la continuidad de esta investigación, se plantean las siguientes ideas:

- Estudio con mayor profundidad sobre situación micro fibrilar generada, con el objetivo de hacer un análisis más cuantitativo y tener así un mejor entendimiento de la morfología.
- Realizar una investigación similar a esta, pero más enfocada en encontrar el máximo de orientación que resiste la matriz sin presentar el cuarteo mencionado previamente.
- Ampliación de esta investigación en donde se analicen los films producidos a velocidades intermedias de orientado con el objetivo de tener el rango de comportamientos completo.

## Bibliografía

- [1] M. Vert, Y. Doi, K.-H. Hellwich, M. Hess, P. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo, y F. Schué, «Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)», *Pure Appl. Chem.*, vol. 84, n. 2, p. 1, 2012.
- [2] Babu, R. P., O'Connor, K., & Seeram, R. (2013). Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress in Biomaterials*, 2(1), 8.
- [3] Raquez, J. M., Narayan, R., & Dubois, P. (2008). Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions. *Macromolecular Materials and Engineering*, 293(6), 447–470.
- [4] Liu, H., & Zhang, J. (2011). Research progress in toughening modification of poly (lactic acid). *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 49(15), 1051–1083.
- [5] Feng, F., & Ye, L. (2010). Structure and Property of Polylactide/Polyamide Blends. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 49(6), 1117–1127.
- [6] Pai, F. C., Lai, S. M., & Chu, H. H. (2013). Characterization and properties of reactive poly(lactic acid)/polyamide 610 biomass blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(4), 2563–2571.
- [7] Khankruea, R., Pivsa-Art, S., Hiroyuki, H., & Suttiruengwong, S. (2014). Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) at high processing temperatures: Potential application in PLA/Polyamide 6 blend. *Polymer Degradation and Stability*, 108, 232–240.
- [8] Kakroodi, A. R., Kazemi, Y., Ding, W. D., Ameli, A., & Park, C. B. (2015). Poly(lactic acid)-Based in Situ Microfibrillar Composites with Enhanced Crystallization Kinetics, Mechanical Properties, Rheological Behavior, and Foaming Ability. *Biomacromolecules*, 16(12), 3925–3935.
- [9] R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, y H. Tsuji, *Poly(Lactic acid) - Synthesis, structures, properties, processing and application*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, INC., 2010.
- [10] J. Cailloux, O. O. Santana, E. Franco-Urquiza, J. J. Bou, F. Carrasco, J. Gámez-Pérez, y M. L. Maspocho, «Sheets of branched poly(lactic acid) obtained by one step reactive extrusion calendaring process: Melt rheology analysis», *Express Polym. Lett.*, vol. 7, n.o 3, pp. 304-318, 2013.

- [11] Garlotta, D. (2001). A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63–84.
- [12] Carlson, D., Dubois, P., Nie, L., & Narayan, R. (1998). Free radical branching of polylactide by reactive extrusion. *Polymer Engineering and Science*, 38(2), 311–321.
- [13] J. Cailloux, R.H. Hakim, O. O. Santana, J. Bou, J.M. Raquez, J. Odent, P. Dubois, M. Ll. MasPOCH (2016). *REX-PLA/3D Fumed Silica Nanocomposite Sheets Prepared by Reactive Extrusion*. XIV Meeting of the group of Polymers of the Spanish royal chemistry and Royal physics societies - September 5<sup>th</sup>- 8<sup>th</sup>, 2016 - Burgos, Spain.
- [14] Marchildon, K. (2011). Polyamides - Still strong after seventy years. *Macromolecular Reaction Engineering*, 5(1), 22–54.
- [15] Pagacz, J., Raftopoulos, K. N., Leszczyńska, A., & Pielichowski, K. (2016). Biopolyamides based on renewable raw materials: Glass transition and crystallinity studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123(2), 1225–1237.
- [16] Cailloux, J. (2015). *Modified Poly(lactic acid) sheets manufactured by One-Step Reactive Extrusion-Calendering: Thermal, Rheological, Mechanical and Fracture Behaviours*. (Tesis doctoral). Universidad Politecnica de Cataluña, Barcelona, España.
- [17] Thomas, L. C. (2010). Interpreting Unexpected Events and Transitions in DSC Results. *Government Information Quarterly*, 27(4), 423–430.
- [18] Kuriyagawa, M., & Nitta, K. H. (2011). Structural explanation on natural draw ratio of metallocene-catalyzed high density polyethylene. *Polymer*, 52(15), 3469–3477.

## Anexos

### Anexo 1.1 – Ficha técnica PLA Ingeo® 4032 D

## Ingeo™ 4032D (Poliácido láctico Base pre-REX)



### Ingeo™ Biopolymer 4032D Technical Data Sheet

#### Film Characteristics

Ingeo 4032D can be converted into a biaxially oriented film with use temperatures up to 300°F (150°C). This film has excellent optics, good machinability and excellent twist and deadfold. These properties make 4032D film an ideal product for laminations and other packaging applications. Additional properties include barrier to flavor and grease and oil resistance.

#### Polymer Characteristics

4032D is available in pellet form. Drying prior to processing is essential. The polymer is stable in the molten state, provided that the extrusion and drying procedures are followed.

Typical Material & Application Properties <sup>(1, 2, 3)</sup>			
Film Properties		Ingeo 4032D	ASTM Method
Density		1.24 g/cc	D1505
Tensile Strength	MD	15 kpsi	D882
	TD	21 kpsi	D882
Tensile Modulus	MD	500 kpsi	D882
	TD	550 kpsi	D882
Elongation at Break	MD	180%	D882
	TD	100%	D882
Elmendorf Tear	MD	17 g/mil	D1922
	TD	14 g/mil	D1922
Spencer Impact		2.5 joules	
Transmission Rates	Oxygen	675 cc-mil/m <sup>2</sup> -24hr-atm	D1434
	Carbon Dioxide	2,850 cc-mil/m <sup>2</sup> -24hr-atm	Internal
	Water Vapor	375 g-mil/m <sup>2</sup> -24hr-atm	F1249
Optical Characteristics	Haze	2.1%	D1003
	Gloss, 20°	90	D1003
Thermal Characteristics	Melting Point	155-170°C	D3418

Anexo 1.2 – Ficha técnica PA Zytel® RS LC1000 (Bio-Poliamida 10.10)

Product Information



Zytel® RS LC1000 BK385

Zytel® RS LC1000 BK385 is a renewable sourced Polyamide 1010 containing a minimum of 90% renewably sourced ingredient by weight. The material is flexible, unreinforced, UV and heat stabilized and suitable for multiple extrusion applications.

Property	Test Method	Units	Value	
			DAM	50%RH
<b>Identification</b>				
Resin Identification	ISO 1043		PA1010	
Part Marking Code	ISO 11469		>PA1010<	
<b>Mechanical</b>				
Yield Stress	ISO 527	MPa (kpsi)	60 (8.7)	49 (7.1)
Yield Strain	ISO 527	%	4.6	24
Stress at Break	ISO 527	MPa (kpsi)	36 (5.2)	51 (7.4)
Strain at Break	ISO 527	%	100	210
Nominal Strain at Break	ISO 527	%	50	160
Tensile Modulus	ISO 527	MPa (kpsi)	2100 (305)	1160 (168)
Flexural Modulus	ISO 178	MPa (kpsi)	1740 (252)	
Notched Charpy Impact Strength	ISO 179/1eA	kJ/m <sup>2</sup>		
-30°C (-22°F)			8	5
23°C (73°F)			5	10
Unnotched Charpy Impact Strength	ISO 179/1eU	kJ/m <sup>2</sup>		
-30°C (-22°F)			No break	No break
23°C (73°F)			No break	No break
<b>Thermal</b>				
Deflection Temperature 0.45MPa	ISO 75-1/-2	°C (°F)	110 (230)	

Contact DuPont for Material Safety Data Sheet, general guides and/or additional information about ventilation, handling, purging, drying, etc.  
ISO Mechanical properties measured at 4.0mm, ISO Electrical properties measured at 2.0mm, and all ASTM properties measured at 3.2mm.  
Test temperatures are 23°C unless otherwise stated.

The DuPont Oval Logo, DuPont™, The miracles of science™ and Zytel® are trademarks or registered trademarks of DuPont Company. Copyright© 2008.  
\* DuPont™ Renewably Sourced™ Materials contain a minimum of 20% renewably sourced ingredient by weight

090729/080812

The information provided in this data sheet corresponds to our knowledge on the subject at the date of its publication. This information may be subject to revision as new knowledge and experience becomes available. The data provided fall within the normal range of product properties and relate only to the specific material designated, these data may not be valid for such material used in combination with any other materials, additives or pigments or in any process, unless expressly indicated otherwise. The data provided should not be used to establish specification limits or used alone as the basis of design, they are not intended to substitute for any testing you may need to conduct to determine for yourself the suitability of a specific material for your particular purposes. Since DuPont cannot anticipate all variations in actual end-use conditions DuPont makes no warranties and assumes no liability in connection with any use of this information. Nothing in this publication is to be considered as a license to operate under or a recommendation to infringe any patent rights. DuPont advises you to seek independent counsel for a freedom to practice opinion on the intended application or end-use of our products. CAUTION: Do not use DuPont materials in medical application involving implantation in the human body or contact with internal body fluids or tissues unless the material has been provided from DuPont under a written contract that is consistent with DuPont policy regarding medical applications and expressly acknowledges the contemplated use. For further information, please contact your DuPont representative. You may also request a copy of DuPont POLICY Regarding Medical Applications H-50103-3 and DuPont CAUTION Regarding Medical Applications ... H-50102-3