

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALÈNCIA

**Máster Universitario en Ingeniería, Procesado y
Caracterización de Materiales**



TRABAJO FIN DE MÁSTER

**Variación de las propiedades estructurales, térmicas y
mecánicas del Poli (ácido láctico) por medio del empleo de
aditivos derivados de la resina de pino.**

Autor

Harrison De La Rosa Ramírez

Dirigido por

Dr. Juan López Martínez

ALCOY, SEPTIEMBRE 2018

Todo el mundo trata de realizar algo grande, sin darse cuenta de que la vida se compone de cosas pequeñas.

Frank A. Clark

Agradecimientos

Gracias a Dios, cuyo poder actuando en nuestras vidas nos permite llegar a momentos que logran superar nuestros sueños, deseos y expectativas, gracias a mis padres y demás familiares fuente de inspiración y apoyo incondicional.

A mis asesores, quienes me brindaron la oportunidad de participar en el proyecto y desde el inicio de este mostraron un gran interés por ayudarme a desarrollarlo y así lo hicieron.

Este agradecimiento también se extiende al Ministerio de Educación Superior ciencia y Tecnología (MESCyT) de la República Dominicana y a la Universitat Politècnica de València, Campus de Alcoy (EPSA) España, que con su apoyo y colaboración han hecho posible el que haya llegado hasta este momento y finalmente a todos mis compañeros, maestros y demás que han hecho del Máster más que un proceso de estudios académico, un periodo de intercambio cultural y experiencias de vida que solo se viven una vez, las cuales quedarán como parte de mi historia.

Resumen

El principal objetivo del presente trabajo ha sido la utilización de resinas de pino y algunos de sus derivados en la modificación del ácido poliláctico (PLA), en específico se ha utilizado como modificadores gum rosin y unik tack en diferentes proporciones, 5, 10 y 15 phr en mezclas con PLA, las mezclas fueron realizadas con procesos convencionales de conformado de polímeros. Posteriormente se caracterizaron los materiales obtenidos mediante las principales técnicas de caracterización de polímeros, cuyos resultados cuantitativos y cualitativos permitieron determinar los cambios ocurrido en la propiedades mecánicas, térmicas y microestructurales del material. Además, se incluyeron ensayos de color, ángulo de contacto e índice de fluidez con el objetivo de tener información adicional acerca del material estudiado, así como el estudio de forma exhaustiva de las principales características, propiedades y aplicaciones del PLA y de las resinas empleadas, para tomarlas como punto de referencia al momento de obtener los resultados de la caracterización de los materiales mezclados en sus distintas proporciones.

Resum

El principal objectiu del present treball ha sigut la utilització de resines de pi i alguns dels seus derivats en la modificació de l'àcid polilàctic (PLA). En concret, s'ha utilitzat com a modificadors gum rosin i unik tack en diferents proporcions, 5, 10 i 15 phr en mesclades amb PLA, les mesclades van ser realitzades amb processos convencionals de conformat de polímers. Posteriorment es van caracteritzar els materials obtinguts per mitjà de les principals tècniques de caracterització de polímers, els resultats quantitatius i qualitius dels quals van permetre determinar els canvis ocorregut en la propietats mecàniques, tèrmiques i microestructurals del material. A més, es van incloure assajos de color, angle de contacte i índex de fluïdesa amb l'objectiu de tindre informació adicional sobre el material estudiat, així com l'estudi de forma exhaustiva de les principals característiques, propietats i aplicacions del PLA i de les resines empleades, per a prendre-les com a punt de referència al moment d'obtindre els resultats de la caracterització dels materials mesclats en les seues distintes proporcions.

Contenido

I. INTRODUCCIÓN	13
1 INTRODUCCIÓN	15
1.1 Los polímeros	15
1.2 Biopolímeros.....	18
1.3 Polímeros biodegradables	20
1.3.1 Poli (Ácido láctico) (PLA)	22
1.3.1.1 Síntesis del PLA	22
1.3.1.2 Propiedades del PLA	23
1.3.1.3 Transformación y procesado del PLA.....	25
1.3.1.4 Aplicaciones del PLA.....	25
1.4 Introducción a las resinas.....	26
1.4.1 Resina de colofonia	27
1.4.1.1 Obtención de la resina de colofonia	28
1.4.1.2 Composición de la colofonia.....	29
1.4.1.3 Modificaciones químicas de la colofonia.....	31
1.4.1.4 Colofonia modificada.....	34
2 ANTECEDENTES Y BUSQUEDA BIBLIOGRAFICA	36
II. OBJETIVOS	39
1 OBJETIVO GENERAL	41
2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	41
III. EXPERIMENTAL	43
1 MATERIALES	45
1.1 Matriz polimérica.....	45
1.2 Aditivos.....	45
2 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS (PLA-RESINAS)	45
2.1 Extrusión.....	45
2.2 Inyección de probetas de ensayo	47
3 CARACTERIZACION MECÁNICA	48
3.1 Ensayo de tracción	48
3.2 Ensayo de flexión.....	49
3.3 Ensayo de dureza	51
3.4 Ensayo de impacto (Péndulo Charpy)	52
3.5 Ensayo de análisis dinámico mecánico (DMA).....	53
4 CARACTERIZACION TÉRMICA	54
4.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	54
4.2 Temperatura de reblandecimiento (VICAT).....	57
4.3 Temperatura de flexión bajo carga (HDT)	57
5 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	58
5.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	58

6	OTRAS TÉCNICAS Y ENSAYOS.....	60
6.1	Índice de fluidez.....	60
6.2	Ángulo de contacto	62
6.3	Ensayo de color.....	63
7	REFERENCIAS	67
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	71
1	BLENDS DE (PLA – RESINA GR).....	73
1.1	Caracterización mecánica	73
1.2	Caracterización térmica	82
1.3	Caracterización morfológica.....	87
1.4	Índice de fluidez.....	89
1.5	Ensayos de color y ángulo de contacto	90
2	BLENDS DE (PLA – RESINA UT)	93
2.1	Caracterización mecánica	93
2.2	Caracterización térmica	104
2.3	Caracterización morfológica.....	109
2.4	Índice de fluidez.....	111
2.5	Ensayos de color y ángulo de contacto	113
V.	CONCLUSIONES.....	117
VI.	ESTUDIOS FUTURO.....	121
VII.	APÉNDICE.....	125

I. INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Los polímeros

Concepto de polímeros.

La palabra polímero hace referencia a macromoléculas formadas por la vinculación de moléculas más pequeñas denominadas **monómeros**, que son enlazadas químicamente mediante enlaces covalentes formando una cadena polimérica. Dichos monómeros pueden ser del mismo tipo, lo que da lugar a la formación de un homopolímero, en cambio si las unidades químicas son de tipos diferente se produce la formación de un copolímero [1]. En la Figura I. 1.1 se puede observar un ejemplo esquemático entre un homopolímero y un copolímero alternado.

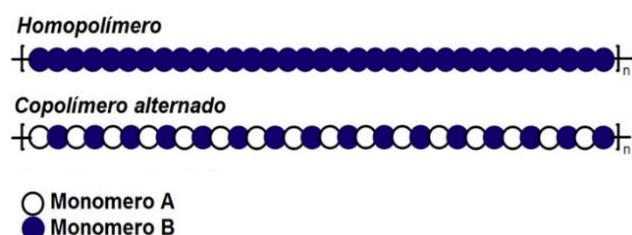


Figura I. 1.1. Formación de un polímero dependiendo del tipo de monómero.

Un ejemplo de copolímero es el etilvinilacetato (EVA), cuya fórmula química se puede observar en la Figura I. 1.2, conformado por unidades repetidas de etileno y acetato de vinilo, empleado en diversas aplicaciones como fabricación de suelas de zapatos y artículos para el hogar [2].

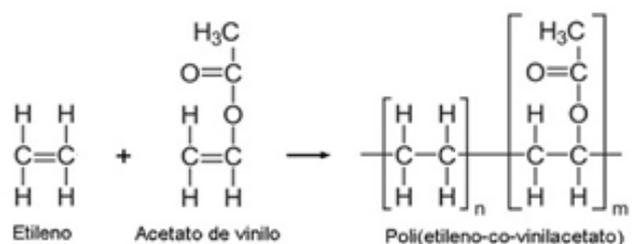


Figura I. 1.2. Fórmula química del Etilvinilacetato (EVA).

A menudo es utilizada la palabra **plástico** para definir o referirse a estos tipos de materiales, pero existe la posibilidad de que no se entienda el porqué. El término plástico se conoce del griego “plastikós”, empleada como un adjetivo para referirse a las artes de modelar en cera o arcilla. En 1963 aparece la palabra “plastic” en inglés para denotar las artes plásticas. Apareciendo como sustantivo en español luego de 1950 para definir los materiales con capacidad de ser formado, modelado, etc. [3].

Los plásticos están definidos como materiales formados por grandes moléculas llamadas polímeros, constituidas por largas cadenas de átomos que contienen materiales de origen orgánico y de elevado peso molecular. Están compuestos fundamentalmente de carbono y otros elementos como el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno o el azufre. Por lo general, los plásticos se sintetizan a partir de derivados químicos del petróleo, pero también hay plásticos derivados de fuentes naturales renovables, llamados bioplásticos, que han sido desarrollado como consecuencia del interés por reducir el uso de los plásticos obtenidos por procesos petroquímicos.

Como nacen los materiales poliméricos.

Es cierto que la mayoría de los materiales poliméricos utilizados hoy en día son producto obtenidos de a través de procesos químicos, y por tanto son de origen **sintético**. A pesar de ello, los primeros polímeros usado por el hombre, durante un largo periodo, fueron polímeros de origen **natural**, tales como la lana, los tendones de animales y las fibras vegetales, que debido a su naturaleza sus aplicaciones fueron muy limitadas. Sin embargo, no fue hasta el siglo XIX cuando investigadores comenzaron a estudiar sobre su composición y forma de obtenerlos por medio de procesos artificiales, haciendo modificaciones químicas a los polímeros naturales ya conocidos, con el fin de mejorar sus propiedades y poder darles uso en nuevas aplicaciones, naciendo así los polímeros sintéticos.

El primero polímero sintético en obtenerse fue el nitrato de celulosa en 1846, sintetizado a partir de materiales celulósicos como el algodón y el cual consiste en un líquido gelatinoso de coloración amarillenta y que también puede presentarse en estado sólido con aspecto similar al algodón, este es utilizado en la producción de explosivos, bolas de billar, adhesivos, etc. [4]. La obtención del nitrato de celulosa se realiza reemplazando algunos grupos OH de la celulosa por grupos ONO_2 , lo que se conoce como nitración de la celulosa. En la Figura I. 1.3 se puede observar un esquema de la reacción química de nitración de la celulosa en presencia de ácido sulfúrico.

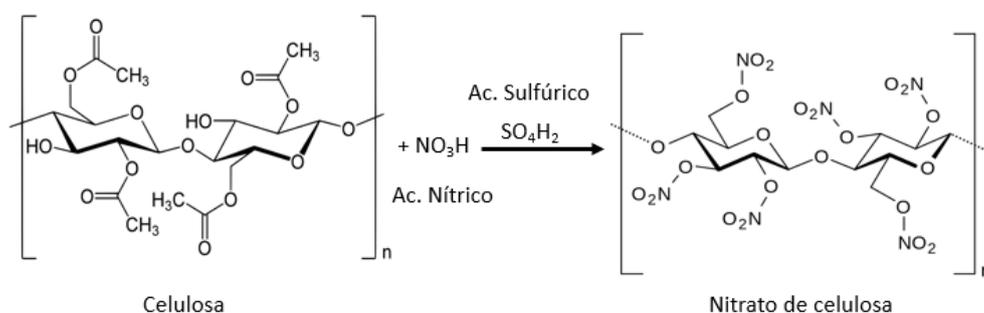


Figura I. 1.3. Reacción de nitración de la celulosa.

Clasificación de los polímeros

Dependiendo del criterio de evaluación, hay diferentes posibilidades de clasificar los polímeros. Dentro de ellas se encuentran las mencionadas a continuación:

- Clasificación basada en la estructura de sus cadenas: linear, ramificada y de red polimérica. A su vez estas pueden ser cristalinas, amorfas o semi-cristalino.
- Clasificación basada en el conjunto de sus propiedades: termoplásticos, elastómeros y termoestables.
- Clasificación basada en el origen del monómero del cual parte la producción del polímero: naturales y sintéticos. Siendo esta clasificación la de mayor interés debido al enfoque de esta investigación.

Clasificación según el origen de monómero

- **Polímeros sintéticos**, son los obtenidos industrialmente por las modificaciones químicas de diferentes compuestos orgánicos como el petróleo, a través del proceso de polimerización. El polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PE), policloruro de vinilo (PVC), etc. Son ejemplos de este tipo de material. Las constantes investigaciones en la industria del polímero han llevado a generar nuevas formas de consumo y a la vez nuevas aplicaciones [5]. Los materiales poliméricos, al igual que otros materiales, presentan ventajas e inconvenientes de uso, tal y como se puede apreciar en la Tabla I. 1.1.

Tabla I. 1.1. Ventajas e inconvenientes de los plásticos.

Ventajas	Inconvenientes
Son materiales reciclables	Representan costos elevado de reciclado
Durables	Baja resistencia a temperatura
De fácil maleabilidad	Baja conductividad eléctrica
Buenas resistencias mecánicas	Porcentaje en volumen elevado
Buenas resistencias a la corrosión	Son inflamables,

Al listar las ventajas e inconvenientes de los polímeros sintéticos, no se pretende limitar de forma teórica la buena capacidad de estos materiales, pues lo que puede parecer una desventaja, es precisamente lo que le permite su empleo en determinadas aplicaciones, siendo un ejemplo de esto el aprovechamiento de su baja conductividad eléctrica para las aplicaciones en donde se requieren materiales eléctricamente aislantes [6].

- **Polímeros naturales**, son polímeros cuyos monómeros se obtienen por medio de materias primas de origen vegetal o animal: celulosa, látex, almidón y proteínas. Incluyendo los polisacáridos, los polipéptidos y los ácidos nucleicos (polinucleótidos) que son polímeros naturales que cumplen funciones vitales en organismos vivos. A estos polímeros se les llama **biopolímeros** y algunos de ellos son biodegradables. De igual forma el termino de biopolímero abarca a aquellos polímeros de origen sintéticos y que son biodegradables, como la policaprolactona (PCL).

En la Figura I. 1.4 se muestra un esquema de clasificación de los polímeros, atendiendo a si pertenece al grupo de polímeros biodegradables o al grupo de polímeros NO biodegradables.

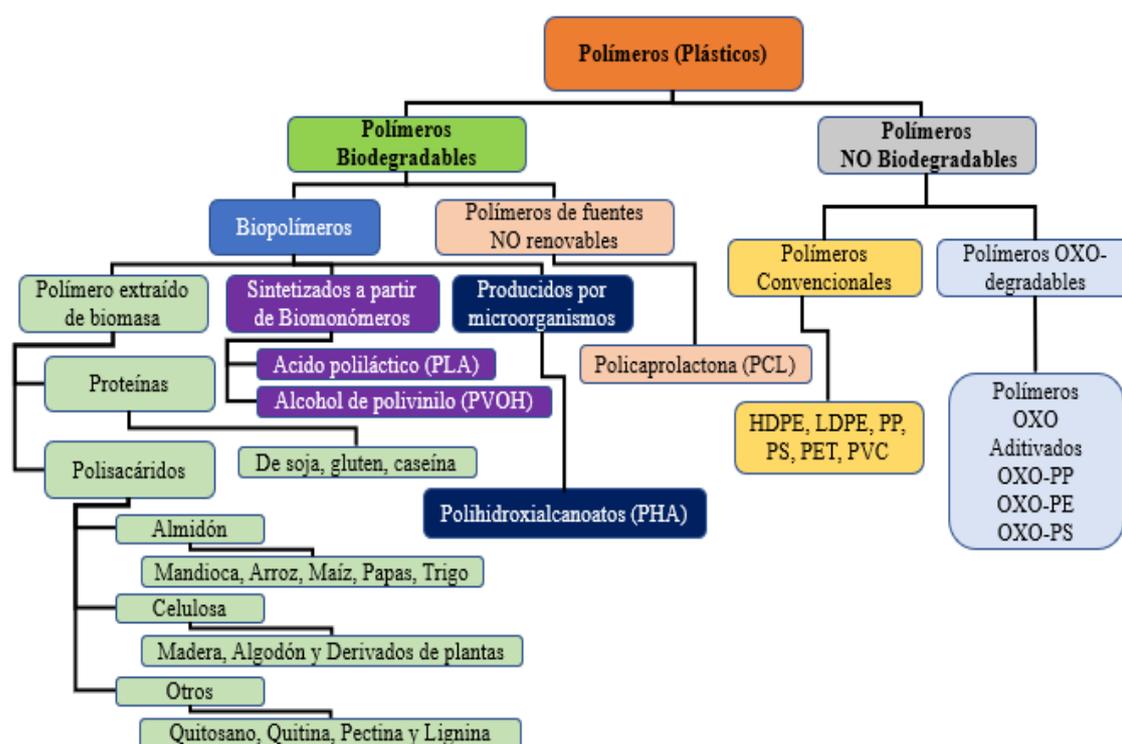


Figura I. 1.4. Esquema de clasificación de los polímeros.

1.2 Biopolímeros

Debido a la necesidad de tener una respuesta frente a la sustitución de los polímeros o plásticos tradicionales obtenidos por procesos petroquímicos, se ha recurrido a la obtención de polímeros derivado de fuentes biológicas, que se forman o tienen lugar durante el ciclo de vida de las plantas, animales y bacterias.

Los **biopolímeros** o bioplásticos tienen la particularidad de ser sintetizados por medio de origen biológico (pero no fósil). De ahí sus aplicaciones en las disciplinas medicas como la ingeniería de tejidos por su biocompatibilidad con el ser vivo, normalmente el ser humano [7]. Recordando que también existen biopolímeros que una vez sintetizados no son capaces de descomponerse con facilidad.

El término “biopolímero” o “bioplástico” suele confundirse a menudo con el término “polímero biodegradable”. Sin embargo, dentro del término bioplástico se reúnen diferentes términos, como; bioplásticos de origen natural o bio que son biodegradables, bioplásticos de origen bio que no son biodegradables y bioplásticos de origen sintético que son biodegradable

El término “**biopolímero**” o “bioplástico” hace referencia al plástico cuyo origen se deriva de materia orgánica (no fósil).

En cambio, el término “**polímero biodegradable**” se emplea para dar mención a los plásticos que, sin importar su origen, puede descomponerse en nutrientes y biomasa por microorganismos en presencia de oxígeno para dar dióxido de carbono, agua y sales minerales de cualquier otro elemento presente; o bien en ausencia de oxígeno para dar dióxido de carbono, metano y nueva biomasa.

Por tanto, ambos términos son completamente diferente debido a que existen biopolímeros (polímeros obtenido por sintetizado de materia orgánica), que no son capaces de descomponerse por efectos de microorganismos o que no se degradan fácilmente, por ejemplo, resinas líquidas de cascara de anacardo [8]. De igual forma existen polímeros sintéticos biodegradables , como es el caso del alcohol de polivinilo (PVOH) [8].

La Asociación Europea de Bioplásticos (European Bioplastics) define a los biopolímeros como una familia de materiales que difieren de los plásticos convencionales en que pueden proceder de fuentes renovables, ser biodegradables o ambas características y por tanto los clasifica en:

- Los polímeros de origen bio (“bio-based”): estos materiales son derivados, en su totalidad o parcialmente, de recursos renovables (plantas).
- Los polímeros biodegradables son aquellos que mediante un proceso químico realizado por microorganismos se convierten en sustancias naturales, tales como agua, dióxido de carbono y biomasa. Además, tienen que cumplir los criterios de biodegradabilidad y compostabilidad indicados en la normativa: EN 13432, EN 14995, ISO 17088 o ASTM S-6400.

Es preciso aclarar que los polímeros del primer grupo, polímeros de origen bío, no son necesariamente biodegradables, mientras que los polímeros que cumplen la normativa de biodegradabilidad y compostabilidad pueden ser obtenidos mediante procesos bioquímicos a partir de fuentes fósiles. En la Figura I. 1.5 se puede ver una clasificación de los polímeros según su origen y biodegradabilidad, iniciando por los polímeros que son de origen petro y no biodegradables, se trata de los polímeros tradicionales tales como el PE, PP, PET, PS, ... En cambio, también existen polímeros de origen petro que son biodegradables como son poliésteres alifáticos como poliésteramida (PEA), copoliéster aromático (PBAT) o copoliéster alifático (PBSA), ... Por otro lado se puede apreciar que los polímeros de origen bío pueden ser no biodegradables, como los procedentes del bioetanol de la caña de azúcar, bioPE y bioPET, o los procedentes del aceite de ricino, bioPA y bioPU; y biodegradables, como los producidos a partir de biomasa como polisacáridos (almidones, chitosano, azúcares), proteínas de origen vegetal (soja, gluten, ...) y proteínas de origen animal (caseína, suero, gelatina, ...), los producidos por microorganismos, polihidroxialcanoatos (PHAs), y los producidos a partir de biotecnología mediante síntesis de monómeros de origen bío, PLA.

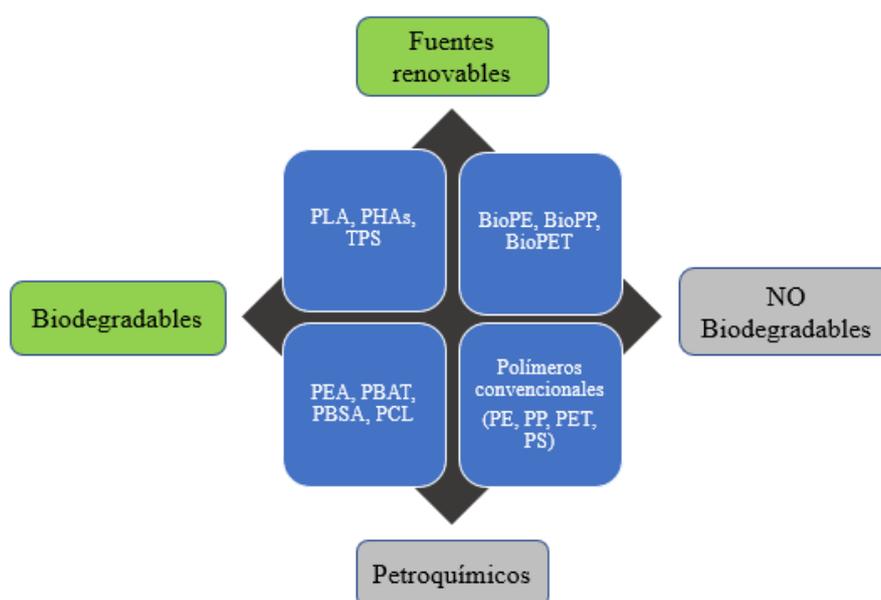


Figura I. 1.5. Clasificación de los polímeros según origen y biodegradabilidad.

1.3 Polímeros biodegradables

Estos están definidos como polímeros capaces de descomponerse pasado un tiempo relativamente corto bajo ciertas condiciones ambientales. La degradación de un polímero está asociada al cambio de su estructura química, lo cual implica una variación considerable de sus propiedades [9]. De acuerdo con la norma europea EN 13432:2001, “Biodegradable” significa “capaz de descomponerse en dióxido de carbono, metano, agua, compuestos inorgánicos y biomasa”.

Los polímeros biodegradables durante los últimos años han ganado más terreno en nuevas aplicaciones, sustituyendo a los materiales plásticos convencionales en algunas aplicaciones. Sin embargo, su alto coste de producción y, circunstancialmente, sus propiedades de bajo rendimiento les limita a reemplazar definitivamente los polímeros tradicionales [7]. Los polímeros biodegradables se encuentran tanto de forma natural como obtenidos sintéticamente, siendo principalmente procedentes de grupos funcionales de éter, amida y esterres.

Clasificación de los polímeros biodegradables

Partiendo de diversas valoraciones se han propuesto diferentes clasificaciones de polímeros biodegradables, Ray Smith, menciona dos clasificaciones según origen; polímeros biodegradables de **origen natural** y polímeros biodegradables de **origen mineral**. A su vez les subdivide desde el punto de vista químico [9].

Polímeros biodegradables de **origen natural**, dividido en seis subgrupos:

1. Polisacáridos (p.ej. almidón, celulosa, lignina y quitina).
2. Proteínas (p.ej. gelatina, caseína, gluten de trigo, seda y lana).
3. Lípidos (p.ej. aceites vegetales y grasa de animales).
4. Poliésteres producidos por microorganismos o por plantas (p. ej. Polihidroxicanoatos (PHAs), poli-3-hidroxi-butirato (PHB)).
5. **Poliésteres sintetizados a partir de monómeros bio-derivados** (p. ej. **ácido poli láctico (PLA)**). Utilizado como elemento principal de la presente investigación, por lo que se trata de forma detallada en el apartado 1.3.1.
6. Polímeros varios los cuales incluyen los cauchos y los compuestos.

Polímeros biodegradables de **origen mineral**, dividido en cuatro subgrupos:

1. Poliésteres alifáticos (p. ej. ácido poli-glicólico (PGA), succinato de poli-butileno (PBS), poli-caprolactona (PCL).
2. Poliésteres aromáticos o mezclas de los dos tipos (p. ej. succinato de poli-butileno tereftalato (PBST))
3. Alcohol de polivinilo (PVOH)
4. Poliolefinas modificadas (polietileno (PE) o polipropileno (PP) con agentes específicos sensibles a la temperatura o a la luz).

1.3.1 Poli (Ácido láctico) (PLA)

Introducción

A pesar de haber alcanzado tanta popularidad en la actualidad, el PLA al igual que otros polímeros también tiene su historia, de manera que sus aplicaciones comerciales no fueron exitosas hasta después del año 2002 [10]. Eventos claves que tuvieron lugar en diferentes fechas desde 1932 hasta 2002, describen los inicios y desarrollo del PLA.

En 1932 se registra su primera obtención por Wallace Carothers (químico estadounidense al cual también se le atribuye la invención del nailon) y algunos compañeros de trabajo en el departamento de química de DuPont. Para entonces perseguían el obtener un polímero de alto peso molecular. Sin embargo, pronto fue abandonado por presentar baja estabilidad debido a la susceptibilidad a la degradación hidrolítica. Pero en la década de los 60 vuelve a ser tema de interés, precisamente por los motivos que había sido descartado con anterioridad, por poseer una estructura hidrolizable considerada útiles para aplicaciones biomédica.

Para 1972 es introducido por Ethicon un hilo de alta resistencia biocompatible para suturas medicas reabsorbibles. Pero el alto costo del PLA y su forma de obtención restringían sus aplicaciones comerciales y no fue hasta finales de la década de los 80 cuando los avances de la técnica de fermentación posibilitaron un aumento en la producción mundial y sustancialmente un descenso de los costos. Y finalmente su estallido en el año 2002 cuando se expone la primera producción industrial y sus aplicaciones trascienden al sector textil y de envasado [11].

1.3.1.1 Síntesis del PLA

El PLA, es un biopolímero termoplástico semi-cristalino biodegradable, obtenido por la polimerización directa del ácido láctico a temperatura no inferior de 120°C, o por debajo de esta temperatura en presencia de catalizadores, o bien por polimerización de apertura de anillo de L-lactida. La condensación azeotrópica deshidratante es un tercer método empleado para este fin [12]. Su obtención puede ser por vía química o biotecnología [13]. Al fermentar los sustratos ricos en carbohidratos por bacterias u hongos da lugar a la formación de enantiómeros D(-) o L(+) ópticamente activos [13], los cuales se someten a condensación de -H₂O generando un polímero, que posteriormente por despolimerización catalítica se obtiene Lactida (LL,DD) que junto a agentes de acoplamiento finalmente dan lugar a la obtención del PLA.

La polimerización de PLA por condensación tiene la desventaja de dar como resultado un polímero de bajo peso molecular, debido a que la condensación es una reacción de equilibrio y por tanto presenta limitaciones al eliminar los restos de H₂O en las etapas finales de la polimerización [7]. El ácido láctico también se oligomeriza y luego se dimeriza catalíticamente para formar el monómero para la polimerización con apertura de anillo, tal y como se puede apreciar en la Figura I. 1.6.

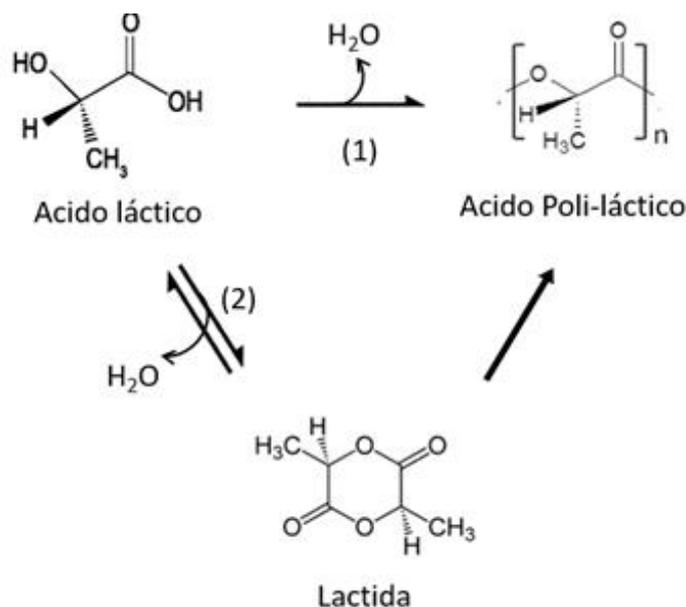


Figura I. 1.6. Obtención directa y dimerizada del PLA [14].

El método, económicamente, más eficiente para la obtención de PLA es la polimerización por condensación directa, aunque este supone la obtención de un material de bajo peso molecular, como se ha mencionado anteriormente. Para cambiar este hecho, investigadores de diferentes países han estudiado la condensación directa por otros métodos:

1. la realización de la polimerización por condensación directa en solución, obteniendo PLLA [15].
2. incrementando el peso molecular del ácido láctico polimérico uniendo sus cadenas con disocianato como extendedor de cadena [16].

1.3.1.2 Propiedades del PLA

Debido a sus propiedades el PLA ha servido como reemplazo de los materiales basados en hidrocarburos para la elaboración de envases y recubrimientos para recipientes de papel [17][18]. Sin embargo, su procesabilidad es uno de los aspectos que diversos estudios intentan mejorar [19], tras análisis y evaluación de su peso molecular, ya que sus propiedades dependen en gran medida de ellos [20].

Propiedades reológicas

De acuerdo con diversos estudios, entre ellos el realizado por L. Lim y col. expresan que las propiedades reológicas del PLA influyen directamente en el comportamiento y fluidez de este durante el proceso de conformado. Debido a que las propiedades reológicas del PLA dependen principalmente de la temperatura, el peso molecular y la velocidad de cizalla, estas merecen especial atención a la hora del diseño de piezas, optimización de proceso y modelado / simulación de proceso. Según literatura, la viscosidad del PLA de alto peso molecular es del orden de 5000-10,000 P (500-1000 Pa s) a velocidades de corte de 10-50 s⁻¹. Estos grados de polímero son equivalentes a Mw de ~100,000 g/mol que son idóneos para su uso en moldeo por inyección, y una Mw de ~300,000 g/mol que puede utilizarse en aplicaciones de extrusión de film [20][21]. Las masas fundidas de PLA de alto peso molecular se comportan como un fluido pseudoplástico no newtoniano. Por el contrario, el PLA de bajo peso molecular (~40,000 g/mol) muestra un comportamiento de tipo newtoniano a velocidades de corte típicas de la extrusión de la película. En condiciones de procesamiento idénticas, el PLA semicristalino tiende a poseer una mayor viscosidad de cizallamiento que su homólogo amorfo. Además, a medida que aumentan las velocidades de cizalladura, las viscosidades de la masa fundida disminuyen considerablemente.

Propiedades térmicas

PLA es un poliéster semicristalino y la cristalinidad del PLA es la estereoquímica de los monómeros que constituyen el polímero. El PLA que contiene más del 93% de ácido L-láctico es semicristalino, sin embargo, si el contenido de ácido L-láctico está comprendido entre 50-93% el PLA es amorfo. El ácido D-láctico, en alta proporción, previene la cristalización del PLA. La proporción de fase cristalina varía según el contenido de ácido L-láctico. Cuanto mayor es el porcentaje de L-láctido, más se pueden organizar y cristalizar las cadenas. Entonces, el grado de cristalinidad de PLLA puede alcanzar el 70% , mientras que un PDLLA con un contenido de ácido L-láctico cercano al 93% puede cristalizar hasta un 45% [7].

Según Blackburn y col. la temperatura de transición vítrea (T_g) del PLA se encuentra normalmente entre 55-65°C mientras que la temperatura de fusión (T_m) de la polilactida que sólo contiene el isómero L- o D- se encuentra entre 160-180°C [22], y depende completamente de su peso molecular. Sin embargo, R. Auras y col. expresan que esta temperatura de fusión (T_m) del PLA se produce entre 130 y 180 ° C de acuerdo con el contenido de L-láctido y los cristales formados durante la cristalización. La presencia de meso-láctido en la estructura de PLA induce una disminución en la temperatura de fusión de acuerdo con la ecuación (I.1), donde Mw es la fracción de meso-láctido en la matriz y 175°C es la temperatura de fusión de PLLA [23].

$$T_m(^{\circ}C) = 175 - 300M_w \quad (\text{Eq. I. 1})$$

Por lo tanto, es posible reducir ampliamente la temperatura de fusión añadiendo D-láctido en la estructura polimérica. Sin embargo, la temperatura de fusión depende también del peso molecular según Tsuji, Ikada y Blackburn, y la T_m aumenta al aumentar el M_w hasta un valor asintótico. La temperatura de fusión de PLLA se puede aumentar de 40-50 ° C a 200 ° C mezclando físicamente el polímero con PDLA [24].

1.3.1.3 Transformación y procesado del PLA

El PLA al igual que otros termoplásticos tiene la capacidad de ser conformado y procesado por medio de técnicas utilizadas en polímeros convencionales como el ABS, PP, PET, etc. L. Lim y col, escribe sobre las tecnologías de procesado del PLA y detalla algunas de las más importantes como el proceso de extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, películas fundida y hoja (fabricación de films), película de extrusión soplada (fabricación de films), termo-conformado, proceso de espumado, fabricación de fibra de hilar, Electrospinning de fibras ultrafinas, proceso de mezclado con otros polímeros, fabricación de compuestos, creación de nano partículas etc. L. Lim y col. concluye su trabajo diciendo, que las nuevas tecnologías para el procesamiento del PLA, como el uso de procesos supercríticos para la formación de espuma y el electrospinning para producir nanofibras, ampliarán aún más el uso de este polímero [21]. Además , la impresión 3D y la sinterización laser [25], se incluyen entre las técnicas de conversión del PLA, siendo estos procesos los de utilización más reciente.

Todas estas técnicas permiten obtener productos de alta calidad, dentro de sus limitaciones, una de ellas es la alta fragilidad que presenta el PLA lo que implica una baja resistencia al impacto, hecho que le limita a ampliar sus aplicaciones.

1.3.1.4 Aplicaciones del PLA

Tanto por su versatilidad, biodegradabilidad y biocompatibilidad, las aplicaciones del PLA en la industria se han incrementado considerablemente pudiendo encontrarse en la industria textil, alimentaria, industria médica y farmacéutica [18]. Otras de las razones por la cual este biopolímero puede ser usado en diversas aplicaciones es debido a que, puede llegar a biodegradarse por degradación biótica, donde las enzimas actúan catalizando los oligómeros hasta degradarlos o por degradación abiótica (hidrólisis simple del enlace éster sin requerir la presencia de enzimas para catalizarlo) [26].

Tanto en el campo de la medicina como en el sector farmacéutico el PLA, desde sus primeros años, ha sido empleado en la fabricación de sutura quirúrgica y la obtención de nanopartículas como dispositivos para la liberación controlada de fármacos [27] [28].

Además se ha estudiado el potencial de este para su uso en la elaboración de implantes bio-absorbibles, por las características que presenta de poder ser asimilado por nuestro sistema biológico [29].

En la industria alimentaria, por las excelentes propiedades barrera al sabor y la capacidad de sellado, ha sido orientado a la elaboración de films de empaquetado y recipientes de envasado [30]. Otras de sus aplicaciones, expuesta por James Lunt y Andrew. L, es en la industria textil, ya que el PLA es estable a la luz ultravioleta lo que permite obtener tela con poca decoloración, es un material de bajo peso específico, con relación a otras fibras naturales, por lo que se obtienen productos más ligeros y posee un índice de refracción bajo lo que permite que al teñir las fibras de PLA estas generen un color más intenso [31][32].

Además, el PLA presenta otras características, como la alta cualidad de filamento y que no desprende gases tóxicos al ser fundido, lo cual le hacen idóneo para aplicaciones en las técnicas de moldeo de deposición fundida y procesos de fabricación basado en polvo, como es la obtención de piezas por impresión 3D y fabricación por sinterización laser [25].

1.4 Introducción a las resinas

El término “resina” posee distintas definiciones de acuerdo con el contexto en el que se emplea. En sentido general se considera como resina a una sustancia de consistencia pastosa, pegajosa, transparente o translúcida, que se solidifica en contacto con el aire. Las resinas son productos amorfos y altamente combustibles, se caracterizan por ablandarse paulinamente al aumento de la temperatura y poseer limitada movilidad entre sus moléculas vítreas. Pueden disolverse con facilidad en alcohol y éteres, por el contrario, presentan resistencia a disolverse en agua. Su obtención tiene lugar por medio de origen vegetal extraída de árboles y origen artificial mediante reacciones de polimerización [33].

Como consecuencia, las resinas se clasifican en dos grupos atendiendo a su origen y método de obtención;

- **Resinas sintéticas**, la cuales pueden ser fabricadas a partir de procesos de polimerización, como es el caso de las resinas fenólicas o baquelita que se obtiene haciendo reaccionar el fenol sobre el formaldehído en presencia de un catalizador ácido o básico [34]. Proporcionándoles características específicas en base a diferentes requerimientos de flexibilidad, elasticidad, transparencia, resistencia a la torsión, a compuestos químicos, luz U.V, resistencia a fuerza mecánica, etc. [35]. Es importante destacar que estos tipos de resinas son plásticos termoestables, por lo no es posible fundirlas o reblandecerlas luego de su entrecruzamiento.

- **Resinas naturales**, son secreciones orgánicas pegajosas obtenidas por exudación de diversas plantas, usualmente de los arboles del tipo conífera, entre los cuales se encuentran los pinos, enebros, sabinas y abetos. Dicha secreción es producida por el árbol para la cicatrización de heridas y como sustancia de reserva. Por lo general su aspecto es opaco y de coloración lechosa [36]. Un ejemplo de esta es la resina de colofonia, tomada como objeto de estudio en el presente trabajo.

En ocasiones se ha mencionado que las resinas naturales poseen buena estabilidad, sin embargo, lo cierto es que algunas de estas resinas tienen muy baja estabilidad debido a la insaturación que presentan en su estructura molecular (disposición de grupos OH a reaccionar con otros enlaces). Pudiendo mejorar por medio de modificaciones [37].

1.4.1 Resina de colofonia

Como se ha mencionado en el punto anterior sobre el origen de las resinas naturales, las cuales se obtiene por medio de exudación de diversas plantas. La resina de colofonia o simplemente **colofonia**, usualmente se extrae del árbol de pino. Es semitransparente y varía de amarillo a negro, según la fuente y el método utilizado para recogerla. Se vuelve pegajosa cuando está caliente y consiste en el residuo obtenido tras la destilación de la oleoresina (un fluido natural de los pinos).

A pesar de ser utilizada en su forma cruda desde la antigüedad, donde servía como fuente de calor al ser quemada y como elemento de batalla al hacerla arder dentro de ánforas para lanzarlas contra naves enemigas por ser altamente combustible. También se utilizó para proporcionar impermeabilidad a la madera de las embarcaciones [38].

Hoy en día sus aplicaciones han trascendido a actividades y sectores que van desde el uso en la industria en general; para la elaboración de tintas de impresión, emulsificantes, recubrimientos de superficies, etc. Como en áreas de la medicina, cosmética, agricultura y actividades artísticas y deportivas, siendo ejemplos de estos últimos los cubos de colofonia utilizados para frotar los arcos de los violines y los polvos antideslizante empleados por bailarines y deportistas [39]. Estas aplicaciones de la colofonia en las diversas áreas han sido posible gracias a las modificaciones químicas realizadas (detalladas posteriormente) y al uso de sus derivados.

1.4.1.1 Obtención de la resina de colofonia

Todo se inicia con la recogida de la sustancia viscosa expulsada por el árbol y para lo cual se emplean diversos métodos y técnicas, entre ellas:

- La resinación, método de extracción de la resina por incisión del pino vivo (árboles en pie) y el cual da lugar a obtener la colofonia de goma o **gum rosin**, este método se compone por dos técnicas:
 - Pica de corteza estimulada con ácido, actualmente es el proceso más utilizado
 - Sistema Hughes, en el cual no se utiliza estimulante químico

El principio de resinación consiste en hacer unas incisiones en el tronco del árbol. Estas heridas provocan la supuración de la resina, la cual fluye por la incisión y resbala por el tronco en donde es recogida en un recipiente. Para estimular al árbol en la exudación de la resina y evitar que los canales coníferos detengan el flujo de esta, las incisiones son humedecidas con ácido sulfúrico al 30%. Cuando se produce la salida de la resina al exterior esta es líquida y transparente con un olor característico y de sabor agrio, pero al aumentar el tiempo de exposición al exterior se vuelve viscosa y opaca [40][41].

Las incisiones, denominadas picas, se inician por la parte baja del tronco y anualmente se van extendiendo hacia la parte superior durante cinco años (tiempo estimado en que se da por agotado el resinero), luego se elige otra cara del tronco donde se inician nuevas incisiones durante cinco años más. El proceso se repite hasta realizar cinco surcos alrededor del tronco [33].

Una vez recogida la **miera**, que es la resina ya oxidada por el contacto con el exterior y la mezcla de distintas impurezas medioambientales, esta se traslada a los establecimientos resineros para su destilación y obtención de los productos derivados; colofonia y trementina (aguarrás).

- Extracción por disolvente, método empleado con madera astillada tratándola con tolueno para luego ser sometida a proceso de destilación. El producto obtenido se conoce como colofonia de madera o Wood Rosin.
- Proceso Kraft, empleado en la fabricación de pasta de papel a partir de coníferas, en el cual se obtiene un subproducto denominado Tall-oil (aceite de pino).

1.4.1.2 Composición de la colofonia

La resina de pino está formada en proporciones variables de una parte volátil que es la esencia de **trementina** y la fracción sólida llamada **colofonia**. Los valores teóricos de composición están entre el 72-78% de colofonia y un 15-20% de trementina [42]. En un caso práctico de obtención de colofonia y trementina a partir de resina de pino, se consiguieron resultados de un 74,56% de colofonia y un 14,55% de trementina [36].

La **trementina** está constituida por componentes terpénicos (alfa y beta pineno) de fórmula general $C_{10}H_{16}$ (Figura I. 1.7), su composición varía entre un 25 a 30 % de beta pineno y 50 a 60 % de alfa pineno. Está en estado líquido, ligeramente soluble en alcohol diluido e insoluble en éter y alcohol absoluto. Posee un punto de ebullición de 155 °C y una densidad relativa de 0,85 a 0,88 g/cm³.

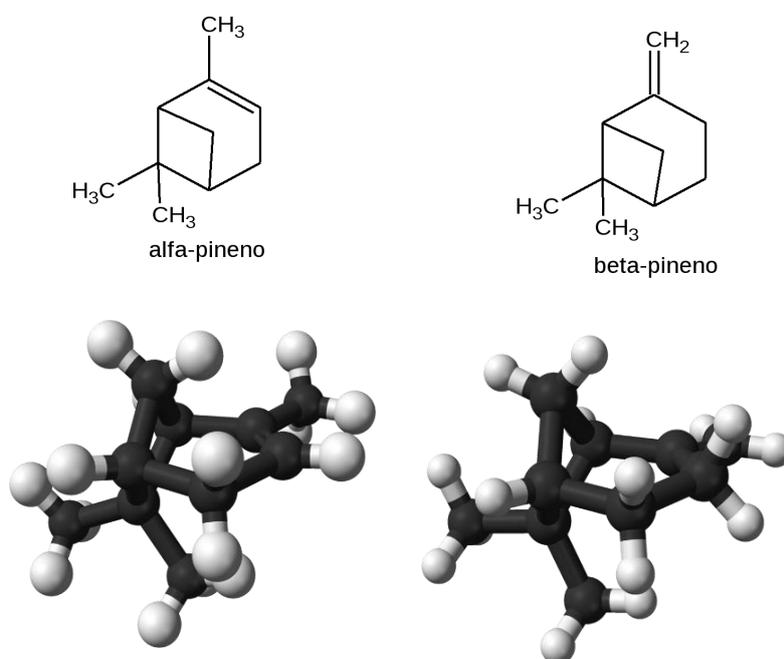


Figura I. 1.7. Componentes terpénicos Alfa y Beta pineno.

La **colofonia**, Figura I. 1.8, está constituida de una mezcla de terpenos, componentes neutros y ácido resínicos, mayoritariamente de ácido abiético (15-20 %), ácido neoabiético (15-20 %), ácido levopimárico (30-35 %) y ácido pimárico (16 %) (Figura I. 1.9), proporciones que pueden variar dependiendo del método de separación, ya sea por destilación de la resina o si se obtienen los ácidos a partir del licor negro obtenido en el proceso Kraft, responsables de la reactividad del producto.

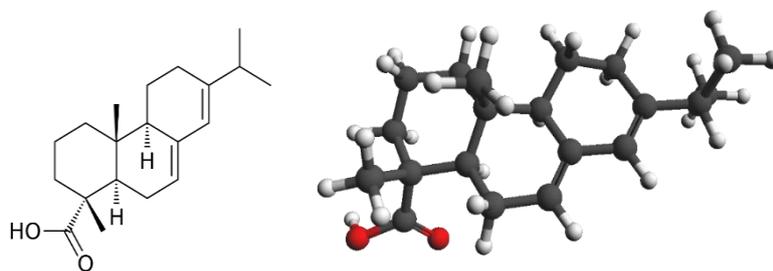


Figura I. 1.8. Formula química de la colofonia.

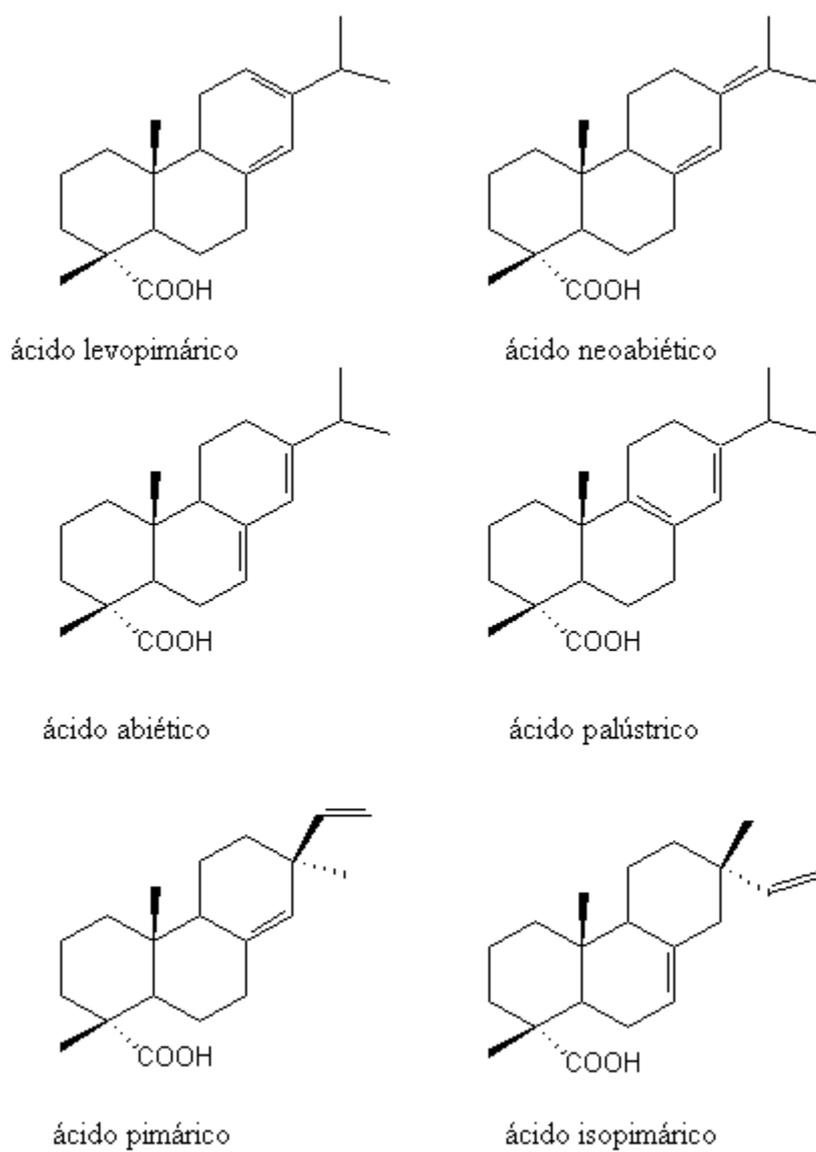


Figura I. 1.9. Componentes de la colofonia.

La parte de compuestos neutros está constituida por una mezcla compleja de alcoholes de alto peso molecular, anhídridos de ácidos, aldehídos ésteres, esteroides, terpenos, algunos hidrocarburos y recenos amorfos. Estos componentes neutros tienen un fuerte efecto sobre las propiedades de las colofonias.

1.4.1.3 Modificaciones químicas de la colofonia

Debido a la insaturación (carencia de enlaces de hidrogeno) que posee la resina, esta tiene baja estabilidad. Por lo que la mayoría de las colofonias son utilizadas en forma de colofonias modificadas químicamente. Estas modificaciones incluyen esterificación, hidrogenación y dimerización o cualquier combinación de estas. La Figura I. 1.10 muestra un diagrama esquemático donde se puede observar las modificaciones que actualmente son realizadas a la gum rosin [37].

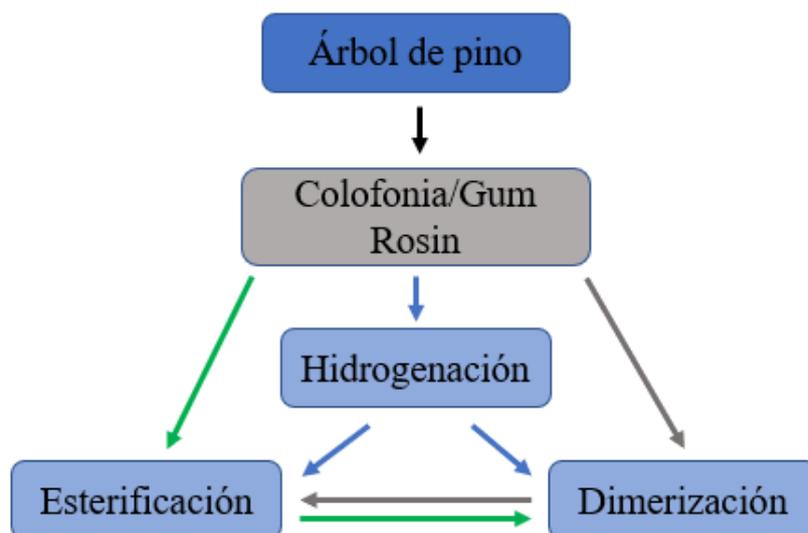


Figura I. 1.10. Esquema de la modificación de la colofonia.

Las colofonias se modifican en base a los dobles enlaces conjugados de ácidos de resina del tipo abiético. En la estructura esquelética tricíclica de los ácidos de resina se encuentran dos dobles enlaces y un carboxilo. Los dobles enlaces conjugados en esta estructura causan que la resina se oxide y se empañe fácilmente, y que la estabilidad térmica sea difícil de controlar. Mediante el procesamiento de modificación, los cuales separan los compuestos ácidos del ácido abiético obteniendo un producto con menos componentes neutros, mejoran la resistencia a la oxidación, la cristalinidad y la estabilidad térmica.

Después de la modificación, las colofonias tienen excelentes rendimientos en la producción de resina de colofonia y aplicaciones especiales de adhesivos, revestimientos y pinturas [43].

A continuación, se explica en qué consisten cada uno de los principales métodos, mencionados anteriormente, utilizados para la modificación de la colofonia/gum rosín.

Esterificación, tiene lugar al hacer reaccionar los ácidos de la colofonia con diversos alcoholes, convirtiendo el grupo carboxilo del ácido de colofonia en un éster, donde el peso molecular y la funcionalidad del alcohol determinarán el punto de reblandecimiento del éster resultante.

Metanol, Trietilenglicol, glicerol y pentaeritritol, (Figura I. 1.11), son usualmente los alcoholes empleados para producir Rosin Ester, nombre que reciben los productos resultantes de la esterificación. Sin embargo, los más comunes en emplearse son el glicerol por poseer tres sitios reactivos y el pentaeritritol por sus cuatros grupos hidroxilos disponibles, mientras que el metanol con un solo grupo hidroxilo y el trietilenglicol con dos sitios reactivos se usan para producir ésteres de puntos líquidos y de bajo punto de reblandecimiento.

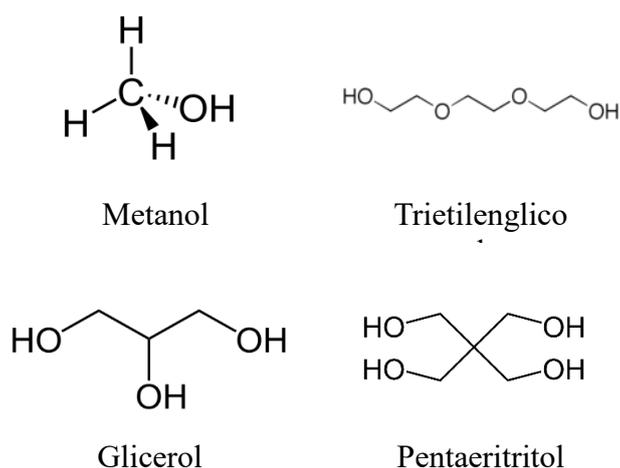


Figura I. 1.11. Principales alcoholes utilizados para producir Rosin ester.

La esterificación es una reacción de equilibrio que puede llevarse casi por completo a su término al eliminar el agua del reactor, pero al final del producto siempre habrá ácido y alcohol sin reaccionar.

Es importante tener en cuenta el tipo de alcohol elegido, pues de este dependerá el peso molecular del éster de colofonia y el punto de reblandecimiento, un ejemplo de esto es el resultado en el punto de reblandecimiento de un éster de **glicerol** el cual es 85 °C, mientras que para un éster de **pentaeritritol** el resultado en el punto de reblandecimiento es de 105 °C. Este punto de reblandecimiento es un factor que afecta directamente a la compatibilidad del producto y por tanto su pegajosidad y viscosidad.

Continuando con los ejemplos de un éster de glicerol comparado con un éster de pentaeritritol, el realizar un cambio de un éster de glicerol a un éster de pentaeritritol conduce a un aumento de la cohesión y la adhesión y también un aumento de la viscosidad en la masa fundida, así como un incremento del punto de reblandecimiento.

Hidrogenación, está basado en agregar moléculas de hidrógenos a los dobles enlaces del ácido de colofonia. El proceso de hidrogenación aumenta notablemente la resistencia de las moléculas a la oxidación y puede realizarse de forma parcial o total, a la vez este proceso permite que el color de la colofonia sea más claro. Las colofonias hidrogenadas contribuyen al aumento del pegado y adhesión al adhesivo. La Figura I. 1.12 muestra la adición de hidrogeno al acido de la colofonia, ácido abiético.

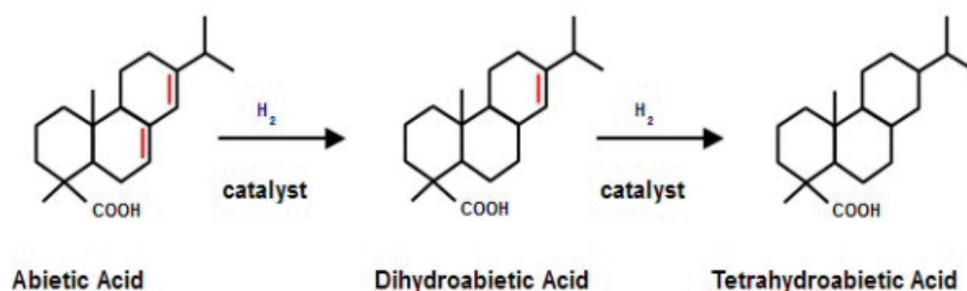


Figura I. 1.12. Hidrogenación del ácido de colofonia con ácido acético.

Dimerización, al hacer reaccionar el ácido de la colofonia, se forma un dímero de colofonia. El efecto de la dimerización consiste en la unión de dos moléculas iguales con el fin de formar una nueva molécula, aportando a la colofonia mayor peso molecular, un punto de reblandecimiento más elevado y mejora la estabilidad, ya que disminuye el número de enlaces dobles en la colofonia. La reacción es controlable por lo que son posibles niveles variables de dimerización.

En sentido general, cuando se habla de colofonia modificada químicamente no solo abarca la esterilización, hidrogenación o la dimerización. El ácido de colofonia puede hacerse reaccionar con un di-ácido insaturado como el ácido maleico [44]. Otras de las modificaciones pueden consistir en la reducción de los grupos carboxílicos a un hidroxilo para formar alcohol de colofonia. Dentro de las modificaciones habitualmente realizada a la colofonia esta la llamada reacción de Diels-Adler, que da lugar a la formación de anillos de seis eslabones. La Figura I. 1.13 muestra un ejemplo de resina modificada con reactivos de ácido pimárico y anhídrido maleico.

Las moléculas de anhídrido maleico o fumárico pueden hidratarse posteriormente en presencia de agua para formar un grupo funcional ácido dicarboxílico, produciendo así un derivado de colofonia con tres grupos de ácido carboxílico.

El aumento de la acidez hace que la colofonia modificada sea especialmente útil en aplicaciones de tinta, barniz y revestimientos. Las colofonias modificadas con ácido también pueden esterificarse para formar ésteres de colofonia modificados con ácido [45]. Otra modificación común de la colofonia es la reacción con fenol para producir colofonias modificadas fenólicas y ésteres de colofonia [46].

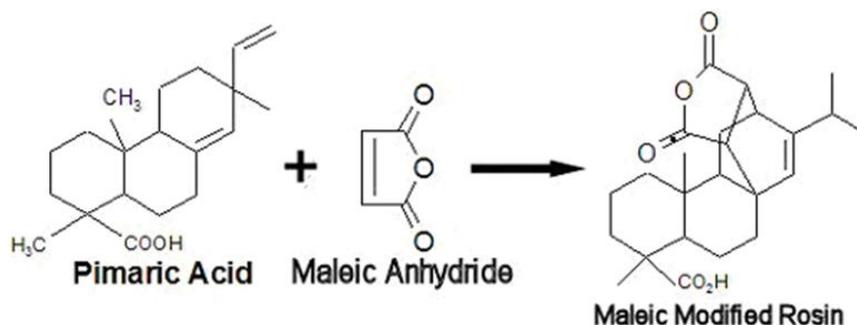


Figura I. 1.13. Resina modificada con ácido pimárico y anhídrido maleico.

1.4.1.4 Colofonia modificada

Actualmente en el mercado existen diversos productos derivados de la resina de colofonia, las cuales se usan en su estado crudo o de forma modificada. Como objeto de estudio en el presente trabajo se toma la **gum rosin (GR)** o colofonia de goma y un tipo de resina modificada a partir de la gum rosin, de nombre comercial **Unik Tack (UT)**.

El aspecto de la Gum Rosin o colofonia de goma es en forma solida o fragmentos de color amarillo oscuro (Figura I. 1.14), con un nivel de pureza del 100%, su fórmula molecular es $C_{20}H_{30}O_2$ (Figura I. 1.15) y posee un peso molecular de 302 g/mol. Su temperatura de fusión se encuentra entre los 66,5 – 93,4 °C a una presión aprox. de 1.103,0 hPa. Se caracteriza por tener una densidad relativa de 1,034 g cm⁻³ a 20 °C y ser incompatible con agentes oxidantes fuertes. Presenta una solubilidad en agua de 0,0009 g/l a 20 °C y su punto de inflamación es de 188 °C [47].



Figura I. 1.14. Aspecto de la resina Gum Rosin.

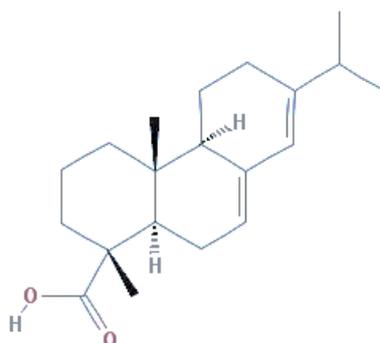


Figura I. 1.15. Fórmula química de la Gum Rosin.

A diferencia de la Gum Rosin, la Unik Tack es una resina modificada a partir de la Gum Rosin, su aspecto es en forma solida o fragmentos de color amarillo claro y brillante, Figura I. 1.16. Su modificación consiste en la conversión de los grupos carboxilos del ácido de colofonia en un éster (proceso de esterificación), por medio de la reacción química con alcohol pentaeritritol [48]. De manera que la Unik Tack se trata de un pentaeritritol éster de Gum Rosin.

Esta modificación confiere a la resina Unik Tack un punto de reblandecimiento mayor al de la Gum Rosin, teniendo un efecto directo en la compatibilidad de la resina y por tanto aumenta su nivel de pegajosidad y viscosidad al ser fundida [49]. El punto de reblandecimiento de la Gum Rosin se encuentra entre 74-76 °C [50], mientras que el punto de reblandecimiento de la Unik Tack se encuentra entre 96 -100 °C [48], lo cual representa un aumento del valor del punto de reblandecimiento de la Unik tack, con respecto a la gum rosin, de un 30 % aprox. Otro aspecto por mencionar de las resinas utilizadas es la ligera diferencia que hay entre el valor de sus densidades. La gum rosin tiene una densidad relativa de 1,034 g cm⁻³ [47], en cambio la densidad de la unik tack es 2,5 % mayor, equivalente a 1,060 g cm⁻³.



Figura I. 1.16. Aspecto de la resina Unik Tack.

2 ANTECEDENTES Y BUSQUEDA BIBLIOGRAFICA

Con el fin de orientar y dar un enfoque preciso al presente trabajo de investigación, antes de su puesta en marcha, se realizaron diversas búsquedas bibliográficas e indagaciones que permitiesen conocer si el tema propuesto ya había sido utilizado con anterioridad como objeto de estudio, o en su defecto, si hay alguna investigación que guarde cierto tipo de relación con el tema aquí planteado, en cuanto a objetivos perseguidos.

Luego de explorar los registros del Servicio de Biblioteca y Documentación Científica, ofrecido por la Universidad Politécnica de Valencia, fueron encontrados diversos trabajos de investigación respecto a la utilización de aditivos naturales para la modificación del ácido poli láctico (PLA), sin embargo, ninguno de ellos enfocados a la utilización de resina de pino y sus derivados.

Aceites vegetales y ácidos grasos han sido algunos de los aditivos utilizados para la modificación del ácido poli láctico. Tal es el caso de lo estudiado por (Ferri Azor.2017), quien utilizó derivado maleinizado de aceite de linaza como plastificante, obteniendo como resultado un incremento en la movilidad de las cadenas poliméricas del PLA conllevando ello a una reducción de la T_g y el pico de cristalización en frío, teniendo un impacto directo en el incremento de la cristalinidad y por consiguiente dando lugar a mejoradas propiedades de ductilidad y rigidez del material [51]. Otro caso es el explorado por Bhasney, sobre el efecto plastificante del aceite de coco sobre PLA, teniendo resultados notables en la disminución de la permeabilidad del vapor de agua en un 58% [52].

Sumado al incremento en la movilidad de las cadenas poliméricas del PLA y la disminución de la permeabilidad del vapor de agua, también se ha logrado mejorar la durabilidad del PLA de base biológica frente a la inestabilidad hidrolítica, los resultados obtenidos por (Stloukal. 2016), permitieron confirmar que el uso de bis (2,6-diisopropilfenil) carbodiimida (BDICDI) como aditivo en el PLA, actúa como un estabilizador eficiente que suprime la división hidrolítica de los enlaces éster del PLA especialmente a concentraciones superiores al 1,5% p/p [53].

Ampliando las fuentes de consultas, se hizo uso de bases de datos electrónicas que permiten acceder a informaciones y datos bibliográficos de trabajos científicos, publicados en cientos de revistas, en diversos campos del conocimiento académico. Dentro de los cuales se destacan: **Web of science**, **Scopus** y **Latindex**. Al evaluar estas fuentes se encontraron notables hallazgos con relación al uso de resinas naturales como aditivos en polímeros y otros casos de sumo interés.

Siendo un ejemplo, los experimentos realizados por (Arrieta. 2017) con aceite de linaza epoxidado (ELO) y trietilenglicol éster de gum rosin (TEGR) para la evaluación del efecto combinado sobre el policloruro de vinilo (PVC), cuyos resultados afirman una buena interacción entre los tres componentes y un aumento de la estabilidad térmica de los plastisoles con la cantidad creciente de TEGR [54]. La investigación de (Vinay Kumar Patel. 2017), de las propiedades físico-mecánicas de Sagwan Teak Wood Flour / Polyester Composites, fabricados con y sin ligante de colofonia de goma (gum rosin), demostraron que el compuesto que consiste en un 10% de WF mezclado con un 15% de colofonia de goma, proporcionaba una excelente resistencia al impacto, una alta resistencia al desgaste abrasivo y una alta ductilidad según lo exigido en un material compuesto tipo sándwich [55]. (Moustafa. 2017), revela la excelente posibilidad de utilizar mezclas expandidas de polímeros PLA/PBAT con incorporación de colofonia natural antibacteriana para aplicaciones de envasado de alimentos y bio-membranas [56].

En la Figuras I. 2.1 se observan los resultados de busque, abarcando un periodo de los últimos 50 año, sobre publicaciones científicas en materia de resinas naturales, bajo el criterio de búsqueda “natural rosin resin”, encontrando en ella 93 trabajos publicados, 83 de estos correspondientes a artículos científicos, 3 a documentos de trabajo, 3 a revisiones y 1 a material editorial. Siendo estos resultados una muestra de la escasa información, evidenciada, en cuanto al estudio del uso de las resinas naturales como aditivos en polímeros. Otros criterios o funciones de búsquedas empleadas han sido: “PLA and natural additive”, “biopolymers and rosin” y “derivative rosin”.

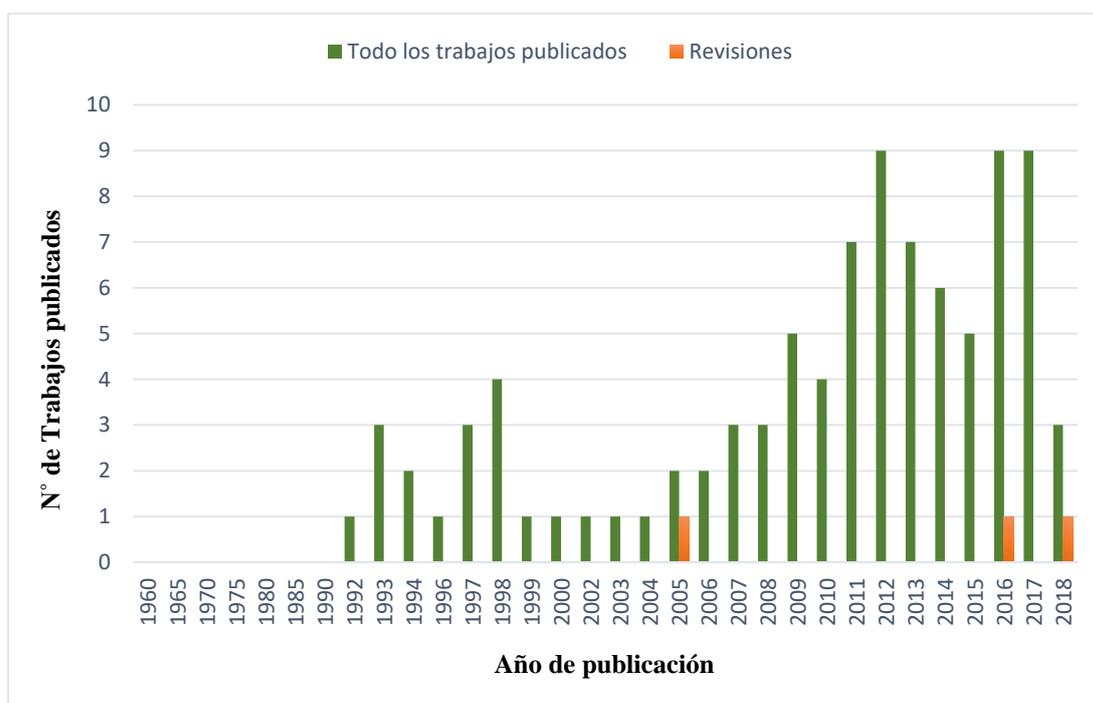


Figura I. 2.1. Número de trabajos publicados sobre “natural rosin resin”.

Sin embargo, al utilizar el criterio de busque “poly (lactic acid)” la lista de resultados encontrados fue superior a las 20 mil publicaciones, donde más del 90% de ellas corresponden a artículo de investigación científica, Figura I. 2.2. Siendo a partir del año 2004 donde las investigaciones sobre PLA sobrepasan las 600 publicaciones por año.



Figura I. 2.2. Número de trabajos publicados sobre “poly lactic acid”.

No obstante, con la función de búsqueda “rosin resin” la lista de resultados descienden a 460 publicaciones, Figura I. 2.3. Observándose el mayor número de trabajos publicados en el año 2014.



Figura I. 2.3. Número de trabajos publicados sobre “rosin resin”.

II. OBJETIVOS

1 OBJETIVO GENERAL

El principal objetivo del presente trabajo es evaluar la influencia de derivados de resina de pino como agentes modificadores del PLA, específicamente colofonia o Gum Rosin y Unik Tack.

2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

Para conseguir el objetivo general se han planteado una serie de objetivos específicos:

- Realizar diferentes mezclas de PLA-GR y PLA-UT utilizando técnicas convencionales de conformado de polímeros como extrusión y moldeo por inyección.
- Evaluar el efecto de la incorporación de GR y UT al PLA, respecto a las propiedades mecánicas y térmicas.
- Evaluar el efecto de la incorporación de GR y UT al PLA, respecto a las propiedades de color y humectabilidad.

III. EXPERIMENTAL

1 MATERIALES

1.1 Matriz polimérica

Como matriz termoplástica se usó ácido Poliláctico (PLA) Ingeo™ Biopolymer, grado comercial 6201D suministrado por NatureWorks LLC (Minnetonka, EE. UU.). Este grado contiene 2% de ácido d-láctico; se caracteriza por poseer una densidad de 1,24 g cm⁻³ y un índice de fluidez (MFI) en el rango de 15-30 g / (10 min) medido a 210 ° C.

1.2 Aditivos

Como aditivos, se utilizaron dos derivados de resinas de pino: Gum Rosin (GR), suministrada por Sigma-Aldrich (Móstoles, España) y resina Unik Tack P100 (UT), suministrada por United Resins (Figueira da Foz, Portugal).

2 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS (PLA-RESINAS)

2.1 Extrusión

Antes de extruir, los materiales utilizados (granza de PLA y granos de resinas) fueron premezclados por agitación manual en bolsas de plásticos por separados, atendiendo a la cantidad de PLA y el contenido de resinas de cada mezcla preparada, para lo cual se utilizó una balanza NAHITA 5050 con sensibilidad de 0,1 g. La Tabla III. 2.1 resume las mezclas realizadas y las cantidades de materiales empleados en cada mezcla. Es importante mencionar que las composiciones de las mezclas están formuladas en phr (per hundred resin).

Posterior al premezclado, los materiales se introdujeron en un horno de circulación de aire a una temperatura de 45°C durante 24 horas, con el fin de eliminar la posible humedad retenida por estos. Cabe destacar que el tiempo transcurrido entre el momento de retirada del material del horno y el momento en que se inició su procesado fue menor a una hora.

Tabla III. 2.1. Mezclas y cantidad de materiales empleados.

Mezclas	Partes por cien de resina (phr)	Peso de PLA (g)	Peso de resina (g)
PLA	0	500	0
PLA_GR_5	5	500	25
PLA_GR_10	10	500	50
PLA_GR_15	15	500	75
PLA_UT_5	5	500	25
PLA_UT_10	10	500	50
PLA_UT_15	15	500	75

Con el objetivo de obtener un material de carácter homogéneo se realizó una mezcla en caliente, empleando para ello una maquina extrusora de doble husillo co-rotante de 25 mm de diámetro (Dupra S.L), Figura III. 2.1. Este equipo cuenta con un control de velocidad de usillo y cuatro zonas de control de temperatura, los cuales se programaron a velocidad y temperaturas específicas para llevar a cabo el proceso de extrusión. Bajo condiciones normales de procesado del PLA el fabricante recomienda utilizar un rango de temperatura entre 163 y 190 °C. En la Tabla III. 2.2 se muestran los parámetros programables de la máquina, correspondientes a la temperatura que se le aporato al material para fundirlo y la velocidad del husillo para el empuje del material. Una vez obtenido el material extruido, se procedió a triturarlo con el fin de tenerlo en forma de granza para facilitar su posterior inserción en la tolva de la máquina inyectora.



Figura III. 2.1. Máquina Extrusora, Dupra S. L.

Tabla III. 2.2. Parámetros del proceso de extrusión.

Condiciones de proceso máquina extrusora		
Zona del husillo	Temperatura (°C)	Velocidad del husillo (rpm)
Zona 1	180	20
Zona 2	170	
Zona 3	160	
Zona 4	150	

2.2 Inyección de probetas de ensayo

Obtenido los materiales en forma de granza, de las diferentes formulaciones de PLA con resina, se inició el proceso de fabricación de las probetas normalizadas de ensayo mediante moldeo por inyección. En la Tabla III. 2.3 se muestran los parámetros utilizados para la inyección de las probetas, y para lo cual se utilizó una máquina de inyección Sprinter 11t Erinca S. L. (Barcelona, España) mostrada en la Figura III. 2.2, cuyas especificaciones generales se encuentra en la Tabla III. 2.4.

Tabla III. 2.3. Parámetros del proceso de inyección.

Temperaturas (°C)		Tiempos (s)		Carga
Plastificación	185	De inyección	2,8	
Cámara	180	De enfriamiento	18,0	25,6
Boquilla	175	De expulsión	0,5	

Debido al diseño del molde de dos cavidades utilizado en la máquina inyectora, por cada ciclo de inyección se obtenían dos probetas diferentes; una probeta tipo 1BA empleada en los ensayos de tracción según la norma UNE-EN ISO 527-2 y una probeta tipo 1 empleada en los ensayos de impacto Charpy, según la norma UNE-EN ISO 179-1, y en otros ensayos como flexión, HDT..., etc.

Tabla III. 2.4. Especificaciones generales, Máquina de inyección.

Cierre e Inyección:	Hidráulico
Presión de inyección:	1745 bar
Carrera de apertura:	150 mm
Golpe de inyección:	60 mm
Diámetro de husillo:	18 mm
Peso:	550 kg



Figura III. 2.2. Máquina de inyección.

3 CARACTERIZACION MECÁNICA

3.1 Ensayo de tracción

Para el caso de estudio, se ensayaron cinco probetas por cada una de las mezclas realizadas de Ácido poli láctico (PLA) con resina, empleando para ello una máquina de ensayos universal IBERTEST electromecánica modelo ELIB 30 (Figura III. 3.1), a una velocidad de 10 mm min^{-1} , a temperatura ambiente y con una célula de carga de 5 kN. Bajo la normativa UNE-EN ISO 527:2012, utilizando probetas de ensayo tipo 1 BA, (Figura III. 3.2).

De acuerdo con diferentes descripciones sobre el ensayo de tracción, este es considerado como el ensayo más elemental dentro de las pruebas mecánicas realizadas en un material, donde las informaciones aportada por dicho ensayo representan un alto nivel de interés práctico. En el ensayo se mide la deformación y/o alargamiento de la probeta entre dos puntos fijos de la misma a medida que se incrementa la carga aplicada, y se representa gráficamente en función de la tensión (carga aplicada dividida por la sección de la probeta).

La gráfica tensión-deformaciones unitarias obtenida, permite cuantificar la respuesta elástica y plástica del material bajo la acción de los esfuerzos al que estaría sometido al ser utilizado en determinada aplicación a través de sus propiedades resistentes de módulo elástico o de Young, tensión de rotura y porcentaje de alargamiento a la rotura.



Figura III. 3.1. Máquinas de ensayo universal y mordazas de tracción.

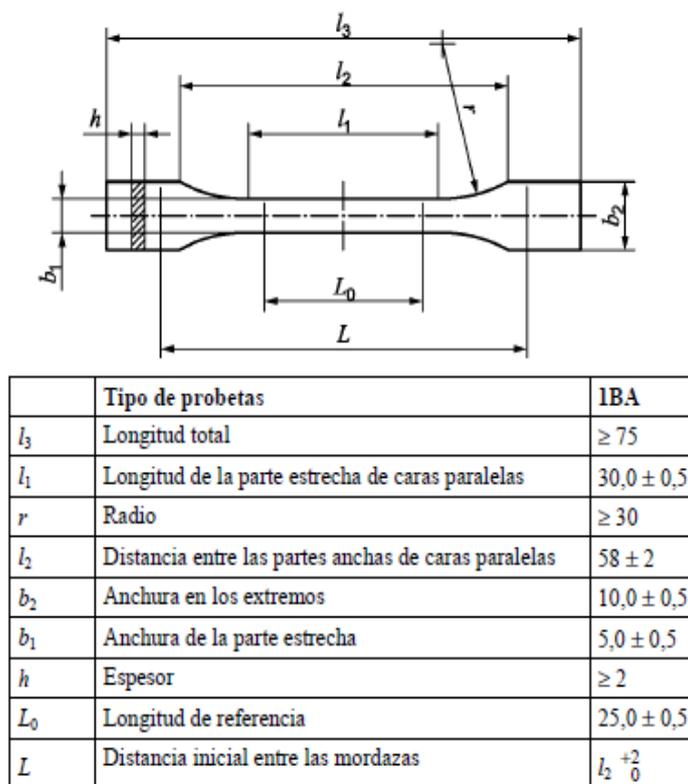


Figura III. 3.2. Probeta normalizada tipo 1 BA.

3.2 Ensayo de flexión

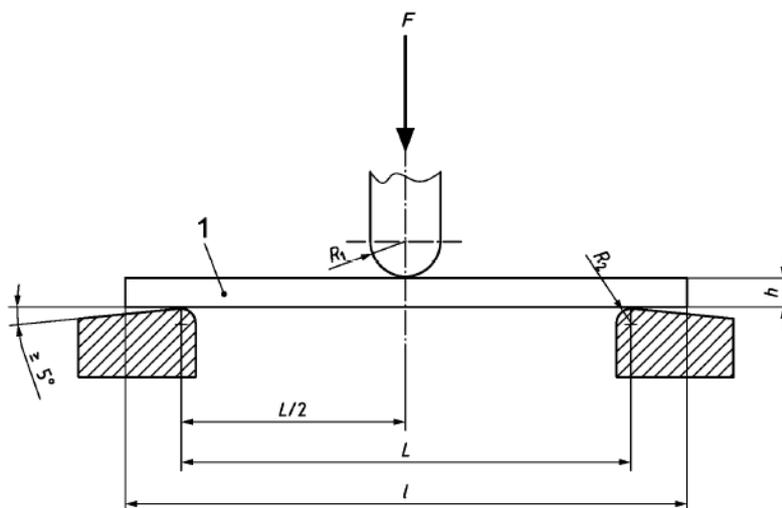
En la realización del ensayo de flexión se utilizó una probeta normalizada, cuyas dimensiones de 80 x 10 x 2 mm se especifican en el apartado 6.1.2 de la norma UNE-EN ISO 178, y de las cuales se ensayaron cinco probetas por cada mezcla de PLA con resina, en cumplimiento con el apartado 6.5.2 de la misma norma, en referencia a la cantidad de probetas de ensayo.

Para la ejecución del ensayo se utilizó el método **A**, descrito en la norma antes citada. El método establece que debe haber una misma velocidad de deformación a lo largo de todo el ensayo, donde esta velocidad de ensayo fue de 5 mm min^{-1} con una célula de carga de 5 kN y una separación entre puntos de apoyo de 64 mm. Siendo utilizada una máquina de ensayos universal IBERTEST electromecánica modelo ELIB 30, en este caso, colocando dos soportes de apoyo y un elemento de carga central en dirección perpendicular al eje longitudinal de la probeta a ensayar. En la Figura III. 3.3 se muestra la máquina empleada y la herramienta de ensayo a flexión.



Figura III. 3.3. Máquinas de ensayo universal y herramienta de ensayo a flexión.

La resistencia a flexión está definida como la capacidad de un material de soportar fuerzas aplicadas de forma perpendicular a su eje longitudinal [57]. El propósito de este ensayo es determinar las propiedades mecánicas de los materiales relacionadas con los esfuerzos y flechas (deformaciones) en los puntos máximo y de rotura, y módulo elástico en flexión, tomando en cuenta la separación entre apoyos [58], tal y como se puede observar en el esquema representativo de la Figura III. 3.4.



- | | |
|---------|---|
| Leyenda | |
| 1 | Probeta |
| F | Fuerza aplicada |
| R_1 | Radio del elemento de carga |
| R_2 | Radio de los soportes |
| h | espesor de la probeta |
| l | longitud de la probeta |
| L | longitud de la distancia entre soportes |

Figura III. 3.4. Esquema ensayo de flexión.

3.3 Ensayo de dureza

De acuerdo con la norma UNE EN ISO 868, bajo la cual se realizaron los ensayos de dureza, dependiendo del tipo de plástico a ensayar se ha de utilizar un durómetro tipo A o un durómetro tipo D; materiales más blandos y materiales más duros, respectivamente. La norma antes citada también hace mención sobre las características de las probetas de ensayo, las cuales deben ser como mínimo de 4 mm de espesor, superficie plana y un radio mínimo de 6 mm.

Las dimensiones promedio de largo, ancho y espesor de las probetas ensayadas fueron de 79,5 9,9 y 4,2 mm, respectivamente.

La determinación de este parámetro se llevó a cabo bajo temperatura ambiente, haciendo tres mediciones por cada mezcla de PLA con resina, empleando para ello un durómetro tipo D de la marca Instruments J. Bot S.A modelo 673-D, el cual se muestra en la Figura III. 3.5 y sus especificaciones generales se compilan en la Tabla III. 3.1.

La dureza de un material hace referencia a la resistencia que este ofrece a la deformación plástica localizada, ya sea por rayado o por penetración, la cual depende del módulo de elasticidad del material, su estructura cristalina y sus propiedades viscoelásticas [59].

El ensayo de dureza consiste en aplicar un penetrador bajo la acción de una fuerza normalizada al material de ensayo, donde la dureza de este estará determinada por el tamaño y profundidad de la marca producida por el penetrador en el material. El valor de la dureza del material objeto de estudio se obtuvo por medio de un medidor de presión incorporado al durómetro (equipo de ensayo).

Tabla III. 3.1. Especificaciones generales, Durómetro.

Penetrador:	Cono 30°, Ø1,40 mm
Profundidad de muesca:	0 – 2,5 mm
Presión de prueba:	50 N aprox.
Fuerza de medida del resorte:	0,55 – 44,5 N
Rango del despliegue Escala:	0 – 100
N.º:	18579



Figura III. 3.5. Durómetro Shore, con punta D y A.

3.4 Ensayo de impacto (Péndulo Charpy)

Este ensayo se llevó a cabo según la norma UNE EN ISO 179. Proporcionando el impacto del ensayo Charpy en la cara ancha de la probeta (tipo 1, 80 x 10 x 2 mm), con un péndulo de masa regulada con rango de energía de 6 julios. El número de probetas ensayadas por cada mezcla, incluyendo las probetas hechas de PLA puro, fue mayor de cinco; utilizado un equipo de impacto Charpy (Metrotec, S. A, San Sebastián, España) (Figura III. 3.6). Debido a la fragilidad que presentaban las probetas ensayadas de las diferentes mezclas, no fue necesario el realizarles entalla.



Figura III. 3.6. Equipo de impacto Charpy, Metrotec.

El ensayo de impacto Charpy permite estimar la fragilidad y tenacidad de un material bajo condiciones específicas mediante la resistencia al impacto, cuyo valor será igual al cociente de dividir la energía de impacto absorbida en la rotura de la probeta entre el área de la sección transversal de la probeta ensayada. El ensayo consiste en hacer romper una probeta normalizada apoyada en dos puntos mediante la oscilación de un péndulo, de manera que el péndulo golpee la parte central de la probeta. En la Figura III. 3.7 se puede observar de forma esquemática el ensayo de impacto Charpy.

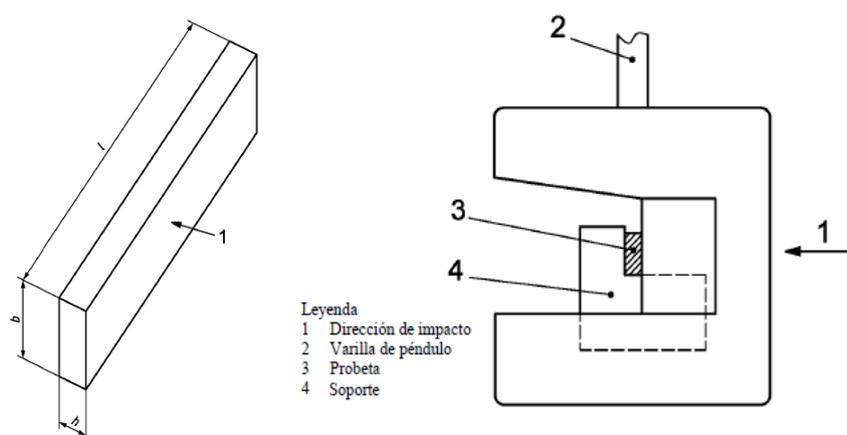


Figura III. 3.7. Esquema ensayo de impacto Charpy.

3.5 Ensayo de análisis dinámico mecánico (DMA)

El análisis dinámico mecánico en torsión fue realizado en un reómetro oscilatorio AR G2 de TA Instruments (New Castle, USA), con adaptación de mordazas específicas para sujeción de las probetas (Figura III. 3.8), las dimensiones de las probetas ensayadas fueron de $40 \times 10 \times 4$ mm, aproximadamente. La temperatura de prueba estuvo programada de 30 a 150 °C, a una velocidad de calentamiento de 2°C min^{-1} y una frecuencia de 1 Hz con una deformación máxima (γ) de 0.1 %.

La técnica se basa en la aplicación de un esfuerzo o deformación sinusoidal que permite determinar las propiedades mecánicas a partir del desfase existente entre el estímulo y la respuesta del material, así como la determinación del módulo de elasticidad y los valores de amortiguación mediante la aplicación de una fuerza de oscilación en la muestra.

Mediante el ensayo DMA se puede comprender el comportamiento viscoelástico de los materiales poliméricos en función de la temperatura, el tiempo y la frecuencia, estudiando su proceso de relajación considerando su estructura molecular [60]. En otras palabras, estudio de la relajación estructural de los plásticos.

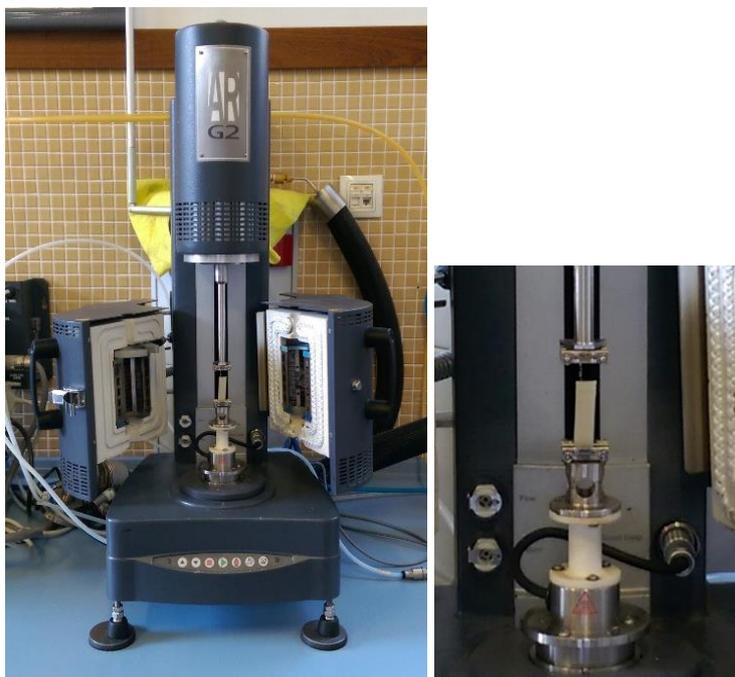


Figura III. 3.8. Reómetro oscilatorio AR G2.

4 CARACTERIZACION TÉRMICA

4.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Condiciones de ensayo

Los ensayos DSC se realizaron bajo las especificaciones de la norma UNE EN ISO 11357, estableciendo un único método de ensayos para las diferentes mezclas de material, en cuyo programa térmico definido se ejecutaron tres ciclos; dos ciclos de calentamiento y un ciclo de enfriamiento, con el fin de borrar el historial térmico de las muestras. El programa térmico se realizó en el siguiente orden:

- Primero, un ciclo de calentamiento de 25 a 180 °C; con el objetivo de borrar todo antecedente térmico de los materiales.
- Segundo, un ciclo de enfriamiento de 180 a -50 °C; proporcionando un enfriamiento paulatino del material, de forma que este alcance el mayor grado de empaquetamiento por medio de la ordenación de las cadenas.
- Y tercero, otro ciclo de calentamiento de -50 a 350°C, de manera que este aumento de la temperatura rompa las zonas cristalinas del material (empaquetamiento de las cadenas) hasta llevar el material a su estado líquido, para evaluar tanto su temperatura de fusión como su temperatura de degradación.

La velocidad de barrido de temperatura de cada ciclo térmico fue de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en atmosfera de nitrógeno. Donde los pesos de las muestras tomadas de cada mezcla estuvieron entre 7,0 y 7,8 mg. Empleando un equipo DSC de marca METTLER TOLEDO modelo DSC821e, mostrado en la Figura III. 4.1 y cuyas especificaciones generales se remen en la Tabla III. 4.1.

Tabla III. 4.1. Especificaciones generales, Equipo DSC.

Rango de temperaturas:	-170°C a 600°C
Precisión de la temperatura:	$\pm 0,2^{\circ}\text{C}$
Reproducibilidad temperatura:	$\pm 0,1^{\circ}\text{C}$
Velocidad de calentamiento:	$0^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (condiciones isotérmicas) a $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$
Velocidad máxima de enfriamiento:	$20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a 0°C y $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a -150°C
Precisión en la medida de entalpía:	$\pm 2\%$
Tipo de sensor:	Cerámico
Constante de tiempo de señal:	2,3 s
Año de adquisición:	2000

Generalidades del ensayo

Esta técnica permite determinar la diferencia del flujo de calor entre una muestra con relación a un material inerte de referencia. La muestra y el material de referencia son mantenidos a la misma temperatura mediante un programa térmico controlado, donde cualquier diferencia de energía en el suministro independiente de la muestra y la referencia es registrada frente a la temperatura.

Durante el ensayo se muestran cuervas por encima o por debajo de una línea base las cuales corresponden a un proceso exotérmico o endotérmico, dependiendo de si ha sido necesario el aportar más o menos energía a la muestra con relación al material de referencia para poder mantenerlo a la misma temperatura.

Los equipos de DSC constan, básicamente, de dos células; una que contiene la muestra y otra que contiene el material de referencia, (Figura III. 4.2). Ambas células están equipadas con un sensor para medir su temperatura y una resistencia de calentamiento independiente para cada una. Estas resistencias mantienen ambas células a la temperatura programada. Las temperaturas instantáneas de cada célula se miden y comparan con el valor de la temperatura programada. La diferencia de energías requeridas para mantener las dos células a la temperatura programada es la cantidad que se representa en el termograma en función de la temperatura.



Figura III. 4.1. Equipo DSC METTLER TOLEDO.



Figura III. 4.2. Célula porta muestra y referencia.

En función de las necesidades en el momento de la realización del ensayo, se pueden hacer diferentes evaluaciones, entre ellas [61]:

- Integración de picos, para la determinación de las temperaturas de transición o cambio de fase; degradación, transición vítrea, fusión y cristalización.
- Determinación de pureza (curvas de fusión).
- Estabilidad a la oxidación (isotérmica y dinámica).
- Cristalinidad (para polímeros parcialmente cristalinos).
- Cinética de reacciones.
- Calor específico.
- Entalpía en función de la temperatura.
- Fracción líquida (ceras, grasas, etc.).

4.2 Temperatura de reblandecimiento (VICAT)

Para la realización de este ensayo a las diferentes mezclas de materiales objeto de estudio, se utilizó un baño calefactor con aceite de silicona (equipo de medición VICAT/HDT DEFLEX 687-A2, Metrotec S. A con *adaptadores de penetrador de punta plana*, Figura III. 4.3, empleando el método B50 el cual recomienda utilizar una fuerza de 50 N con una velocidad de calentamiento de 50 K/h. Los parámetros antes mencionados se encuentran definido en la norma UNE EN ISO 306, tomada como referencia para llevar a cabo los ensayos.

El ensayo está basado en la determinación de la temperatura a la que un penetrador normalizado, con aguja de punta plana circular penetra hasta una profundidad de 1 milímetro en la superficie de una probeta de plástico bajo la acción de una carga perpendicular y específica, dependiendo del método de ensayo empleado donde también está definida la velocidad de calentamiento [62].



Figura III. 4.3. Equipo de medición VICAT, con penetrador de punta plana.

4.3 Temperatura de flexión bajo carga (HDT)

Los ensayos realizados para la determinación de este parámetro térmico se llevaron a cabo bajo los principios de la norma UNE EN ISO 75 (método **A**), utilizando un equipo de medición VICAT/HDT DEFLEX 687-A2, Metrotec SA con *adaptadores de elemento de carga* (Figura III. 4.4), aplicando una fuerza de 3,2 N con una velocidad de calentamiento del baño de 120 K/h. El cálculo de la fuerza a aplicar se efectuó con la ecuación (III. 1), donde $\sigma_f = 1.8$ MPa (esfuerzo en flexión, según el método **A**), $b = 9.9$ mm (anchura de la probeta), $h = 4.2$ mm (espesor de la probeta) y $L = 65$ mm (anchura de la probeta).

$$F = \frac{2\sigma_f \cdot b \cdot h^2}{3L} \quad (\text{Eq. III. 1})$$

Diversos criterios pretenden definir en que consiste con exactitud este ensayo, y uno de ellos lo expresa como la temperatura a la se produce una flecha normalizada correspondiente al incremento de la deformación en flexión de una probeta normalizada sometida a una fuerza en tres puntos [63].



Figura III. 4.4. Equipo de medición HDT, con elemento de carga.

5 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

5.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Condiciones de ensayo

La caracterización morfología de los materiales estudiados se realizó con un equipo de microscopia electrónica de barrido Phenom SEM (FEI Company, Eindhoven, Holanda), mostrado en la Figura III. 5.1, observando con este la microestructura de las superficies fracturadas por impacto Charpy de las muestras inyectadas con PLA puro y mezclas de PLA con resina, con un voltaje de aceleración de 5 kV. En la Tabla III. 5.1, se remen las especificaciones generales del equipo SEM utilizado. Previamente, para que las superficies de las muestras sean conductoras, estas se recubrieron con una capa de aleación de Oro/Paladio con un espesor de orden nanométrico bajo condiciones de vacío, empleando para ello un equipo Sputter Coater Emitech SC7620, Quorum Technologies (East Sussex, UK), mostrado en la Figura III. 5.2.

Generalidades del ensayo

La técnica de microscopía electrónica se basa en la información contenida en los electrones que rebotan sobre la superficie de una muestra, capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra utilizando las interacciones electrón-materia, al hacer incidir un haz electrónico a gran velocidad sobre la muestra. La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas debido principalmente a su elevado poder de resolución, en torno a 3 nm, y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional [64].

Tabla III. 5.1. Especificaciones generales, Equipo SEM.

Modos de Imagen	Aumentos luz Óptica: 24x Rango de aumentos electrónicos: 52524,000x Zoom digital: 12x
Iluminación	Luz Óptica: LED'S Óptica Electrónica: electrones de larga vida termoiónicos (5kV Aceleración)
Detección de Imagen Digital	Cámara CCD color con luz Óptica Óptica Electrónica: Detector Electrónico de retro-dispersión de alta sensibilidad
Formato de Imagen	JPEG, TIFF, BMP
Opciones de Resolución de Imágenes	456x456, 684x684, 1024x1024, and 2048x2048 pixels
Almacenamientos de Datos	USB 2,0 Flash Drive
Tamaño Muestra	25mm / 1 diamx30 mm / 1,18
Etapa de Muestra	Control Ordenador, X y Y monitorizados
Tiempo de Carga de Muestra	Luz Óptica: < 5s Óptica Electrónica: < 30s
Temperatura trabajo	15°C-30°C
Fuerza	Fase Simple AC 110- 240 volt, 50/60 Hz, 300W (máx.)



Figura III. 5.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM).



Figura III. 5.2. Sputter coater para metalizado de muestras.

6 OTRAS TÉCNICAS Y ENSAYOS

6.1 Índice de fluidez

Condiciones de ensayo

La medida del índice de fluidez (MFI) se realizó con un plastómetro de extrusión METROTEC, modelo ARS FAAR (Figura III. 6.1), bajo la norma UNE EN ISO 1133/2001. El MFI se determinó a partir de material triturado de las probetas inyectadas, con excepción del PLA puro para el cual se utilizó granza de PLA sin procesar. Para la determinación de este parámetro se tomaron un mínimo de 8 medidas en un intervalo de 10 s, que fueron promediadas para el cálculo del índice de fluidez y para confirmación de estos resultados se volvió a tomar un mínimo de 5 medidas en intervalos de 20 s, que posteriormente fueron promediados.



Figura III. 6.1. Plastómetro de extrusión METROTEC.

Con el objetivo de comparar los valores del índice de fluidez de las diferentes mezclas con el valor del índice de fluidez del PLA puro, primero se determinó el índice de fluidez del PLA puro a una temperatura de 210 °C con una carga nominal de 2,16 kg para luego realizar los ensayos de las mezclas bajo estas mismas condiciones. Pero en vista de que al incorporar resina al PLA su estado fundido presentaba mayor fluidez, la temperatura de ensayo se disminuyó a 190 °C. De manera que el índice de fluidez del PLA puro y el índice de fluidez de las mezclas de PLA con resina se determinaron a una temperatura de 190 °C con una carga nominal de 2,16 kg.

El índice de fluidez en masa (MFR) se calculó por medio de la ecuación (III. 2) descrita en el apartado de “Expresión de resultados” de la norma UNE EN ISO 1133/2001. Donde T es la temperatura de ensayo en grados Celsius, m_{nom} es la masa en kilogramos que ejerce la carga nominal, 600 es el factor utilizado para convertir gramos por segundos en gramos por 10 minutos (600 s), m es la masa medida de los cortes en gramos y t es el intervalo de corte en segundos.

$$MFR(T, m_{nom}) = \frac{600 \times m}{t} \quad (\text{Eq. III. 2})$$

Generalidades del ensayo

El índice de fluidez es una prueba reológica básica que se realiza a un polímero para conocer cómo se desplaza en estado fundido a través de una boquilla o geometría determinada. Esta se mide en g/10 min y se define como la cantidad de material (medido en gramos) que fluye a través de un orificio de un dado capilar de 1 mm de diámetro en 10 minutos, bajo condiciones de presión (carga) y temperatura constante estandarizadas.

Este es un ensayo que tiene sentido a nivel cuantitativo para poder comparar diferentes materiales en las mismas condiciones de ensayo.

El ensayo consiste en introducir el material polimérico en estado sólido en un calefactor cilíndrico y por la acción de la temperatura el material se hace viscoso. En la parte superior se añade un peso para que el material pase por una boquilla situada en la parte inferior, la cual consta de una geometría definida. Este peso aplicado facilita el flujo del polímero a través de la boquilla, por tanto, es una medida indirecta de la viscosidad del material.

6.2 Ángulo de contacto

La determinación del parámetro de mojabilidad de las diferentes mezclas de PLA con resinas se realizó por medio del ensayo del ángulo de contacto, utilizando como líquido humectante agua destilada. Se ensayaron tres probetas por cada mezcla de material, elegidas de acuerdo con las que mejores habían quedado luego de la inyección.

A cada probeta ensayada se le aplicó tres gotas de agua en diferentes lugares de forma aleatoria, haciendo tres mediciones por cada gota aplicada. Para los ensayos se empleó un goniómetro Easy Drop Standard de marca KRÜSS, Figura III. 6.2. Dicho equipo cuenta con un rango de medidas entre 1-180° con una precisión de $\pm 0, 1^\circ$, una cámara monocromática con sensor CCD, capacidad de captura de imágenes de 25/30 fotogramas por segundo (fps) y un zoom de 6x, también cuenta con un software de control y evaluación de mediadas, Drop Shape Analysis SW21 DSA1 [65].



Figura III. 6.2. Goniómetro Easy Drop.

Generalidades del ensayo

El concepto humectabilidad (también conocido como mojabilidad) hace referencia a la tendencia de un líquido a extenderse y penetrar en una superficie sólida, y para la mayoría de los sustratos se mide a través del ángulo de contacto (θ) entre el líquido y la superficie del sólido (Figura III. 6.3). La relación entre el ángulo de contacto y la energía superficial es inversamente proporcional: el ángulo de contacto decrece al aumentar la energía superficial.

En otras palabras, para un ángulo de contacto elevado, la energía superficial y la humectabilidad son bajas. Un elevado ángulo de contacto significa que el líquido no se expande sobre la superficie del sólido. Por el contrario, si el ángulo de contacto es bajo significa que el líquido si se expande en la superficie del sólido dando lugar a una elevada humectabilidad y energía superficial.

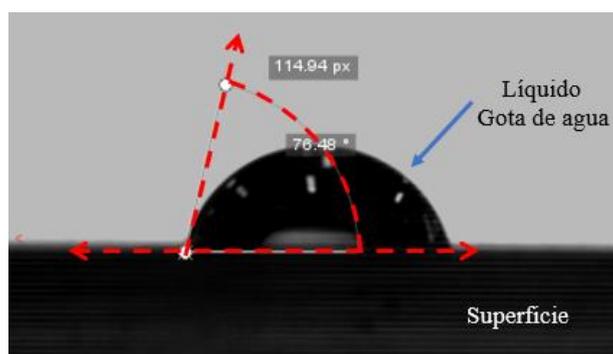


Figura III. 6.3. Esquema Ángulo de contacto.

El ensayo consiste en dosificar una gota de líquido sobre la superficie de una muestra, capturando una imagen de esta por medio de una cámara integrada en el equipo y utilizando un software de análisis para calcular el ángulo formado por la gota dosificada en contacto con la superficie de la muestra ensayada.

Para la dosificación de la gota se utiliza una jeringa dosificadora y para sujeción de la probeta se usó una porta probetas. Ambos accesorios, tanto jeringa como porta probetas vienen incorporando al equipo y disponen de toda una serie de ajustes de nivel (horizontales y verticales) con el fin de posicionarlos correctamente alineados, de manera que la gota sea dosificada de forma perpendicular con relación a la superficie de la probeta y que las imágenes aparezcan centradas en el campo de visión de la cámara. Al dosificar la gota sobre la probeta, se ajusta la cámara y se establece una línea base con ayuda de software del goniómetro para el cálculo del ángulo de contacto, el cual puede ajustarse de forma manual o automática por detección del software.

6.3 Ensayo de color

Condiciones de ensayo

Para la medición del color de las muestras se utilizó un espectrofotómetro Konica CM-3600d Colorflex-DIFF2 de Hunter Associates Laboratory, Inc. (Reston, Virginia, EE. UU.), tal como se muestra en la Figura III. 6.4.

Para ello se utilizó el tipo de escala CIELAB, Iluminado 65/10, donde los índices de color (L^* , a^* y b^*) se midieron de acuerdo con los siguientes criterios: $L^* = 0$, rendimiento de negro; $L^* = 100$, indica a blanco; $+a^* =$ rojo, $-a^* =$ verde; $+b^* =$ amarillo, $-b^* =$ azul. Las mediciones se realizaron por triplicado, haciendo tres mediciones en puntos aleatorios de la superficie por probeta ensayada y de las cuales se ensayaron cinco probetas por cada mezcla, incluyendo las probetas de PLA puro.

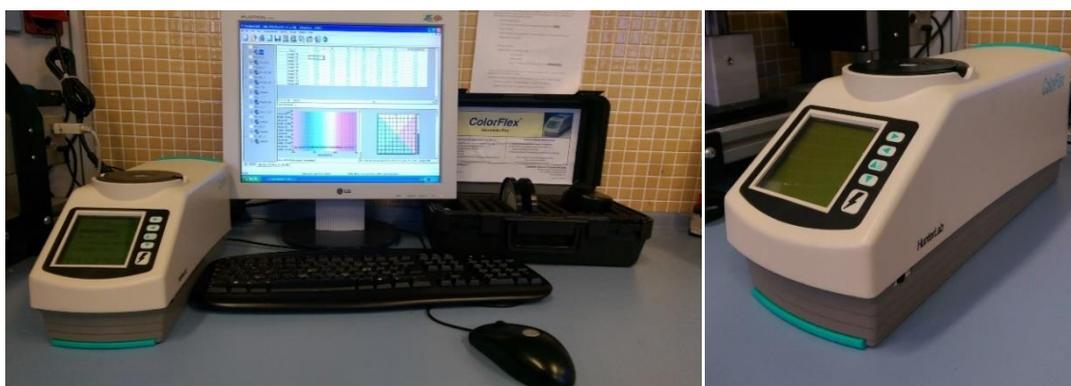


Figura III. 6.4. Espectrofotómetro.

Generalidades del ensayo

La determinación del color de un material mediante el uso de técnicas espectrofotométricas permite conocer las variaciones en su coloración según la formulación. El color del material a nivel industrial puede ser una característica decisiva en el acabado superficial y estético de los materiales poliméricos. Como medida de control se puede cuantificar las características colorimétricas de los materiales mediante el uso de un espectrofotómetro visible.

El espectrofotómetro visible mide los factores de reflectancia y de transmitancia espectrales, comparando a cada longitud de onda el flujo radiante reflejado o transmitido por el material ensayado.

Una fuente emite luz a un sistema monocromador que la dispersa transmitiendo una banda estrecha de longitudes de onda a través de una rendija de salida, que incide sobre el objeto a medir. Hay un sistema detector que recibe el flujo radiante reflejado o transmitido por el objeto y el de un patrón, generando una señal proporcional que se transmite al ordenador para el cálculo de resultados mediante las coordenadas del espacio del color. Estos colores se representan matemáticamente por diversos métodos.

En el presente caso de estudio y como se ha mencionado en el apartado de las condiciones de ensayo, se utilizó el método matemático basado en magnitudes colorimétricas con escala o espacio de color “CIE L*a*b* (CIELAB)”, el cual es un modelo cromático usado normalmente para describir todos los colores que puede percibir el ojo humano.

Este fue desarrollado específicamente con este propósito por la Commission Internationale d'Eclairage (Comisión Internacional de la Iluminación), razón por la cual se abrevia CIE. Los asteriscos (*) que siguen a cada letra forman parte del nombre, ya que representan L*, a* y b*, de L, a y b [66].

El espacio de color CIELAB es un sistema cartesiano definido por tres coordenadas colorimétricas, L^* a^* b^* que definen el color de un estímulo. La coordenada L^* o Luminosidad se refiere a la cantidad de luz percibida que refleja o transmite un material y toma valores entre 0 y 100. El conjunto de las coordenadas colorimétricas a^* y b^* recibe el nombre de cromaticidad y forman un plano perpendicular a la Luminosidad. La coordenada a^* , mide la saturación y define la desviación del punto acromático correspondiente a la luminosidad L^* , hacia el rojo ($a^* > 0$) o hacia el verde ($a^* < 0$). Análogamente, la coordenada b^* , ángulo de tono, desvía L^* hacia el amarillo ($b^* > 0$) o hacia el azul ($b^* < 0$).

7 REFERENCIAS

- [1] W. Klonowski, "Introduction to polymer physics," *Comput. Chem.*, vol. 21, no. 4, p. 273, 1997.
- [2] J. S. Alemany, "Espumado y descomposición térmica de formulaciones industriales de copolímeros de EVA y PE : Métodos cinéticos," 2002.
- [3] R. Soca, *La fascinante historia de las palabras*. 2006.
- [4] W. F. Watson, "Principles of polymer engineering rheology," *Trans IRI*, vol. 29, p. 1997, 1953.
- [5] F. Bhattacharyya, *Synthetic Polymer-Polymer Composites*. 2012.
- [6] J. L. Sanz Serrano and J. C. Toledano Gasca, *Instalaciones eléctricas de enlace y centros de transformación: equipos e instalaciones electrotécnicas*. Paraninfo Cengage Learning, 2007.
- [7] S. Kalia and L. Avérous, *Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications*. 2011.
- [8] R. . Johnson, L. . Mwaikambo, and N. Tucker, *Biopolymers*, vol. 14, no. 3. 2003.
- [9] R. Smith, *Biodegradable polymers for industrial applications*. 2005.
- [10] W. H. Carothers, G. L. Borough, and F. J. Natta, "Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 2, pp. 761–772, Feb. 1932.
- [11] L. Shen, E. Worrell, and M. Patel, "Present and future development in plastics from biomass," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 4, no. 1, pp. 25–40, Jan. 2010.
- [12] C. Guo, L. Zhou, and J. Lv, "Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites," *Polym. Polym. Compos.*, vol. 21, no. 7, pp. 449–456, 2013.
- [13] L. Serna-Cock and A. R. Stouvenel, "Producción Biotecnológica De Acido Láctico: Estado Del Arte Biotechnological Production of Lactic Acid: State of the Art Producción Biotecnológica De Ácido Láctico: Estado Do Arte," *Cienc. y Tecnol. Aliment.*, vol. 5, no. 1, pp. 54–65, 2005.
- [14] S. H. Kim and Y. H. Kim, "Direct condensation polymerization of lactic acid," *Macromol. Symp.*, vol. 144, no. 1, pp. 277–287, Oct. 1999.
- [15] M. Ajioka, K. Enomoto, and S. K., "The basic properties of poly lactic acid produced by the direct condensation polymerisation of lactic acid," *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 3, no. 4, pp. 225–234, 1995.
- [16] A. P. Gupta and V. Kumar, "Synthesis and Characterization of Novel Chain-Linked Biodegradable Polymers," *Des. Monomers Polym.*, vol. 13, no. 1, pp. 65–72, 2010.
- [17] M. Jamshidian, E. A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, and S. Desobry, "Poly-Lactic Acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 9, no. 5, pp. 552–571, 2010.
- [18] L. Serna C., A. Rodríguez de S., and F. Albán A., "Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones," *Rev. Ing. y Compet.*, vol. 5, no. 1, pp. 16–26, 2011.
- [19] T. A. Osswald and J. P. Hernández-ortiz, *Polymer Processing*, vol. 93. 1990.
- [20] D. Garlotta, "A Literature Review of Poly (Lactic Acid)," *J. Polym. Environ.*, vol. 9, no. 2, pp. 63–84, 2002.
- [21] L.-T. Lim, R. Auras, and M. Rubino, "Processing technologies for poly(lactic acid)," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 8, pp. 820–852, 2008.

- [22] R. S. Blackburn, *Biodegradable and sustainable fibres*. Woodhead Pub. in association with the Textile Institute, 2005.
- [23] R. Auras, B. Harte, and S. Selke, “An Overview of Polylactides as Packaging Materials,” *Macromol. Biosci.*, vol. 4, no. 9, pp. 835–864, Sep. 2004.
- [24] H. Tsuji, “Poly(lactide) stereocomplexes: Formation, structure, properties, degradation, and applications,” *Macromolecular Bioscience*, vol. 5, no. 7. Wiley-Blackwell, pp. 569–597, 14-Jul-2005.
- [25] M. Van den Eynde and P. Van Puyvelde, “3D Printing of Polylactic Acid,” Springer, Berlin, Heidelberg, 2017, pp. 1–20.
- [26] L. Avérous, “Polylactic Acid : Synthesis , Properties and Applications,” *Synthesis (Stuttg.)*, pp. 2006–2008, 2008.
- [27] C. W. Lou, C. H. Yao, Y. S. Chen, T. C. Hsieh, J. H. Lin, and W. H. Hsing, “Manufacturing and Properties of PLA Absorbable Surgical Suture,” *Text. Res. J.*, vol. 78, no. 11, pp. 958–965, Nov. 2008.
- [28] K. S. Soppimath, T. M. Aminabhavi, A. R. Kulkarni, and W. E. Rudzinski, “Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices,” *Journal of Controlled Release*, vol. 70, no. 1–2. Elsevier, pp. 1–20, 29-Jan-2001.
- [29] R. Rebelo, M. Fernandes, and R. Fangueiro, “Biopolymers in Medical Implants: A Brief Review,” *Procedia Eng.*, vol. 200, pp. 236–243, Jan. 2017.
- [30] Marina P Arrieta, “Films de PLA y PLA-PHB plastificados para su aplicación en envases de alimentos. Caracterización y análisis de los procesos de degradación”, 2013.
- [31] B. Gupta, N. Revagade, and J. Hilborn, “Poly(lactic acid) fiber: An overview,” *Prog. Polym. Sci*, vol. 32, pp. 455–482, 2007.
- [32] J. Lunt and A. L. Shafer, “Polylactic Acid Polymers from Com. Applications in the Textiles Industry,” *J. Ind. Text.*, vol. 29, no. 3, pp. 191–205, Jan. 2000.
- [33] Magazine, “La resina, un producto forestal con múltiples aplicaciones | Magazine.” [Online]. Available: <https://blog.qnatur.com/la-resina-que-poco-sabemos-de-ti/>. [Accessed: 22-Apr-2018].
- [34] INEC, “La Producción de Resinas y Plásticos.” [Online]. Available: <http://www.bvsde.paho.org/bvsair/e/repindex/rep59/pia/pia.html>. [Accessed: 22-Apr-2018].
- [35] “Información técnica de las Resinas Sintéticas.” [Online]. Available: <https://www.cosmos.com.mx/wiki/resinas-sinteticas-4ybx.html>. [Accessed: 22-Apr-2018].
- [36] R. . Gallo Corredor, J.A. Sarria Villa, “Obtención de Colofonia y Trementina a Partir de Resina de Pino de la Especie patula y Posterior Evaluación de los Parámetros de Calidad,” *Dep. Química, Fac. Ciencias Nat. Exactas y la Educ. Grup. Investig. en Química Analítica. Univ. del Cauca*, vol. 5, no. 1, pp. 88–91, 2013.
- [37] “Eastman Tackifer Center | Rosin Resins.” [Online]. Available: http://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Tackifier_Families/Rosin_Resins/Pages/Rosin_Resins.aspx. [Accessed: 08-Apr-2018].
- [38] H. D. E. L. A. Industria, R. En, E. L. Senorio, and A. Tajo, “RESINERA EN EL SENORIO DE MOLINA y ALTO TAJO.”
- [39] N. Técnicas de Prevención and M. José Berenguer Subils Lda en Ciencias Químicas Rosa M^a Alonso Espadalé Lda en Ciencias Biológicas, “INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO Colofonia.

- Riesgos asociados a su utilización,” pp. 2–5.
- [40] “Resinación.”
- [41] “EL APROVECHAMIENTO DE LA RESINA.” [Online]. Available: <http://www.sierradebaza.org/index.php/fichas-tecnicas/79-reportajes/1121-16-03-notic8>. [Accessed: 23-Apr-2018].
- [42] E. Hernández, F., Cordano, G., Medina, J., & Rivera, “Pino radiata y Eucalipto citriodora: fuente de materias primas para la industria cosmética.” pp. 30–36, 1979.
- [43] “Modified Rosin Series | Foreverest Resources.” [Online]. Available: <https://foreverest.cn/solution/tackifier-and-binder/modified-rosins>. [Accessed: 27-Apr-2018].
- [44] B. Wiyono, S. Tachibana, and D. Tinambunan, “Reaction of abietic acid with maleic anhydride and fumaric acid and attempts to find the fundamental component of fortified rosin,” *Pakistan J. Biol. Sci.*, vol. 10, no. 10, pp. 1588–1595, Oct. 2007.
- [45] Eastman Chemical Company, “Eastman™ Tackifier Center - Categories of Rosin Resins.” [Online]. Available: https://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Tackifier_Families/Rosin_Resins/Pages/Modified_Rosin_Resins.aspx. [Accessed: 06-May-2018].
- [46] N. Okoshi, K. Kudo, and S. Shimoyama, “Process for producing oil-modified and rosin-modified phenolic resin for printing inks,” 03-Jun-1981.
- [47] F. D. E. D. D. E. Seguridad, “SIGMA-ALDRICH,” no. 1907, pp. 1–8, 2018.
- [48] “United Resins Resin Markets.” [Online]. Available: <https://unitedresins.com/resin-markets/?nav=adhesives>. [Accessed: 07-May-2018].
- [49] “Eastman™ Tackifier Center - Rosin Esters.” [Online]. Available: https://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Tackifier_Families/Rosin_Resins/Pages/Rosin_Esters.aspx. [Accessed: 07-May-2018].
- [50] B. Reaktion, “Gum Rosin, Pine Resin.” [Online]. Available: <http://www.unionpigment.com.mx/category/gum-rosin-59.html>. [Accessed: 07-May-2018].
- [51] J. M. Ferri Azor, “Desarrollo de formulaciones derivadas de ácido poliláctico (PLA), mediante plastificación e incorporación de aditivos de origen natural.” Universitat Politècnica de València, Valencia (Spain), 2017.
- [52] S. M. Bhasney, R. Patwa, A. Kumar, and V. Katiyar, “Plasticizing effect of coconut oil on morphological, mechanical, thermal, rheological, barrier, and optical properties of poly(lactic acid): A promising candidate for food packaging,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 41, pp. 1–12, 2017.
- [53] P. Stloukal, G. Jandikova, M. Koutny, and V. Sedlařík, “Carbodiimide additive to control hydrolytic stability and biodegradability of PLA,” *Polym. Test.*, vol. 54, pp. 19–28, 2016.
- [54] M. P. Arrieta, M. D. Samper, M. Jiménez-López, M. Aldas, and J. López, “Combined effect of linseed oil and gum rosin as natural additives for PVC,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 99, pp. 196–204, May 2017.
- [55] V. K. Patel and N. Rawat, “Physico-mechanical properties of sustainable Sagwan-Teak Wood Flour / Polyester Composites with / without gum rosin,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 13, no. May, pp. 1–8, 2017.
- [56] H. Moustafa, N. El Kissi, A. I. Abou-Kandil, M. S. Abdel-Aziz, and A. Dufresne, “PLA/PBAT bionanocomposites with antimicrobial natural rosin for green

- packaging,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 23, pp. 20132–20141, 2017.
- [57] S. P. Timoshenko, *Resistencia De Materiales I*. McGraw-Hill/Interamericana, 1957.
- [58] AENOR, “AENOR: Norma UNE-EN ISO 178:2010,” *Determ. propiedades flexión*, 2009.
- [59] AENOR, “Norma española,” *UNE-EN ISO 868 Dureza shore*, p. 30, 2012.
- [60] K. P. Menard, *DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS A Practical Introduction*. 1999.
- [61] E. AL RAFAEL and BALART GIMENO, *TECNICAS EXPERIMENTALES DE ANALISIS TERMICO DE POLIMEROS*. Universidad Politecnica de Valencia, 2003.
- [62] AENOR, “AENOR: Norma UNE-EN ISO 306:2015,” *Temp. reblandecimiento VICAT*.
- [63] AENOR, “AENOR: Norma UNE-EN ISO 75:2013,” *Temp. flexión bajo carga*, 2011.
- [64] C. Ayora Ibañez, *Los sistemas terrestres y sus implicaciones ambientales*. Ministerio de Educación y Ciencia, Subdirección General de Información y Publicaciones, 2004.
- [65] “standard Drop Shape Analysis System Installation and Operation V1-05,” 2005.
- [66] HunterLab, “The world’s true measure of color.”
- [67] C. Ferrer Giménez and V. Amigó Borrás, *Tecnología de materiales*. Universidad Politècnica de València, 2003.
- [68] G. Odian, *Principles of Polymerization*. 2004.
- [69] J. A. Sauer, “Deformation, yield and fracture of polymers at high pressure,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 17, no. 3. Wiley-Blackwell, pp. 150–164, Mar-1977.
- [70] J. M. Ferri, D. Garcia-Garcia, L. Sánchez-Nacher, O. Fenollar, and R. Balart, “The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly(lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 147, pp. 60–68, Aug. 2016.
- [71] M. Narayanan, S. Loganathan, R. B. Valapa, S. Thomas, and T. O. Varghese, “UV protective poly(lactic acid)/rosin films for sustainable packaging,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 99, pp. 37–45, 2017.
- [72] J. Wootthikanokkhan *et al.*, “Crystallization and thermomechanical properties of PLA composites: Effects of additive types and heat treatment,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 129, no. 1, pp. 215–223, 2013.
- [73] L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, D. Garcia-Garcia, A. Carbonell-Verdu, R. Balart, and S. Torres-Giner, “Effect of different compatibilizers on injection-molded green composite pieces based on polylactide filled with almond shell flour,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 147, pp. 76–85, Aug. 2018.
- [74] F. M. Spinning, “Ingeo™ Biopolymer 6201D Technical Data Sheet Fiber Melt Spinning,” pp. 1–3.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1 BLENDS DE (PLA – RESINA GR)

1.1 Caracterización mecánica

Es importante conocer las propiedades que rigen el comportamiento de un material, ya que de esto depende su elección y empleo en determinadas aplicaciones. A continuación, se presentan las principales propiedades mecánicas de los materiales estudiados, cuyos valores se han determinado a través de los ensayos de tracción, flexión, dureza, impacto Charpy y análisis mecánico dinámico.

a) Ensayo de tracción

Mediante el ensayo de tracción obtenemos las curvas de tensión - deformación unitaria que permiten interpretar el comportamiento del material estudiado sometido a tracción. En la Figura IV. 1.1 se puede apreciar la diferencia en respuesta al estado de tensión del PLA puro y las mezclas de PLA con resina gum rosin (GR), se puede observar que el PLA puro presenta una mayor resistencia a la tracción (tensión de rotura) y mayor alargamiento a la rotura que el PLA mezclado con resina GR. También se puede apreciar que el mayor módulo a tracción (módulo de Young) corresponde a la mezcla de PLA con 5 phr de resina (PLA_GR_5).

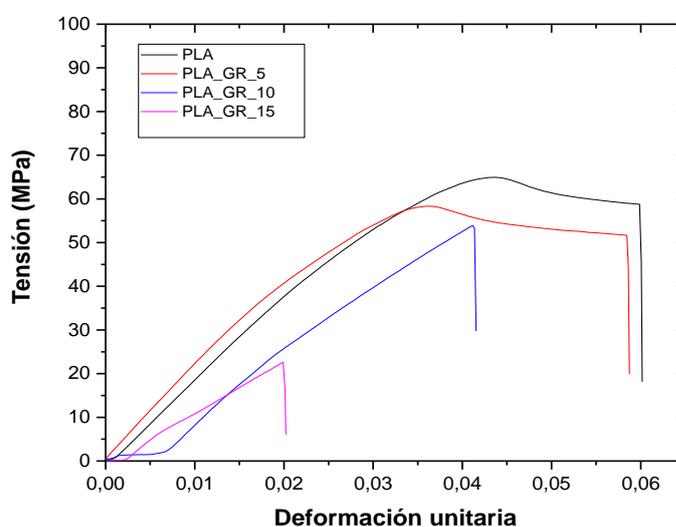


Figura IV. 1.1. Curvas de tensión-deformación, PLA con resina gum rosin.

En la Tabla IV. 1.1 se remen los valores obtenidos como resultado del ensayo, mostrando las diferencias entre los valores de tensión de rotura, módulo de Young y alargamiento a la rotura.

Tabla IV. 1.1. Resumen de resultados ensayo de tracción, PLA con resina gum rosin.

Tracción						
Mezclas	Tensión de Rotura (MPa)	Desviación TR	Módulo de Young (MPa)	Desviación MY	Alargamiento a la rotura (%)	Desviación A
PLA	64,5	0,4	2058,0	73,0	6,0	0,1
PLA_GR_5	59,5	1,5	2216,0	77,0	5,3	0,5
PLA_GR_10	47,8	2,8	1829,0	97,0	3,1	0,7
PLA_GR_15	21,2	2,0	1783,0	39,0	1,7	0,5

- **Tensión de rotura**

Tal y como se puede apreciar en la Figura IV. 1.2, el valor de tensión de rotura a tracción disminuye conforme aumenta el contenido de resina GR en la matriz polimérica de PLA. El valor de tensión de rotura obtenido del PLA puro es de 64,5 MPa, el cual disminuye a 59,5 MPa al adicionar 5 phr de resina GR (disminución porcentual del 7,8 %). Al adicionar 10 y 15 phr de resina GR al PLA el valor de tensión de rotura continúa disminuyendo con respecto al valor del PLA puro, llegando a valores de 21,2 MPa en la mezcla de PLA con 15 phr de resina (disminución porcentual del 67,1 %).

Según bibliografía, la disminución de tensión de rotura está asociada a la escasa deformación permanente que sufre un material sometido a esfuerzos, siendo este hecho característico de los materiales frágiles [67]. Por lo tanto, la incorporación de resina GR al PLA incrementa sus propiedades frágiles, de manera que a mayor contenido de resina GR adicionada se produce un incremento de la fragilidad del PLA.

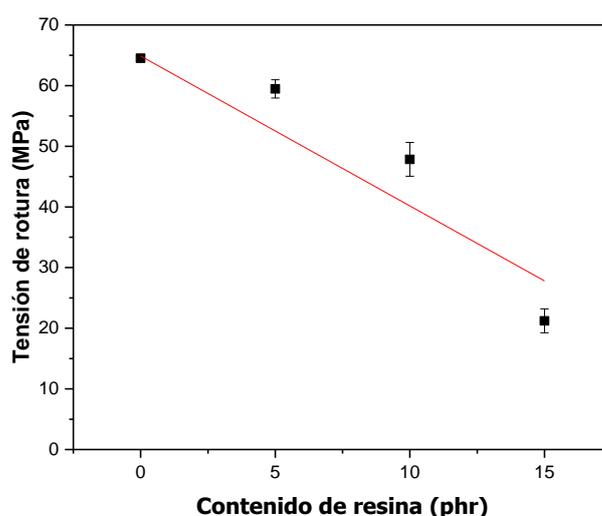


Figura IV. 1.2. Tensión de rotura a tracción, PLA con resina gum rosin.

- **Módulo de Young**

En cuanto al módulo de Young, en la Figura IV. 1.3 se observa un aumento para la mezcla de PLA con 5 phr de resina GR., cuyo valor de 2216,0 MPa equivale a un incremento del 7,7 % respecto de los 2058,0 MPa correspondiente al PLA puro.

Sin embargo, las mezclas con 10 y 15 phr de resina GR experimentan una disminución en el valor del módulo, esto puede ser debido a una saturación de la matriz polimérica del PLA al tener mayor cantidad de resina, la cual en lugar de fortalecerla le debilita. Por tanto, un contenido mayor a cinco phr de resina GR adicionado a la matriz polimérica del PLA resultaría en una disminución de más del 7 % del módulo de Young, tanto que con 15 phr de GR añadido al PLA el módulo se reduce en un 13,4 % respecto del PLA puro.

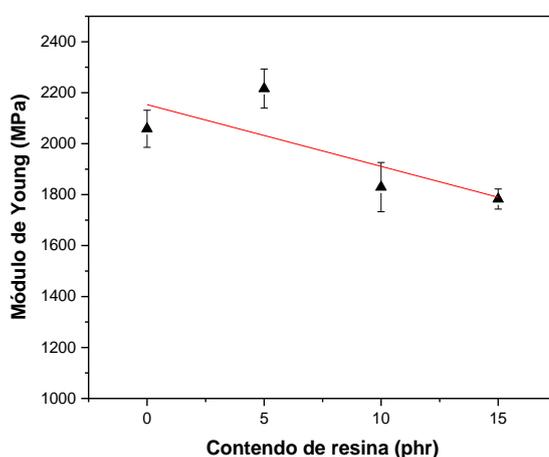


Figura IV. 1.3. Módulo de Young, PLA con resina gum rosín.

- **Alargamiento a la rotura**

De acuerdo con el ensayo de tracción realizado, el PLA puro presenta un alargamiento a la rotura del 6,0 %. La Figura IV. 1.4 muestra como este alargamiento a la rotura disminuye tras la adición de resina GR, teniendo un comportamiento casi lineal, donde el porcentaje de alargamiento a la rotura decrece a medida que aumenta el contenido de resina GR incorporado.

Para la mezcla de PLA con 5 phr de resina GR, el porcentaje de alargamiento a la rotura disminuye del 6,0 % (PLA puro) a 5,3 %, continuando una tendencia a disminuir al añadir 10 y 15 phr de resina GR, a porcentajes del 3,1 y 1,7 % de alargamiento, respectivamente. Este hecho evidencia, que las probetas hechas a partir de PLA con resina GR, presentan mayor fragilidad que las probetas hechas con PLA puro.

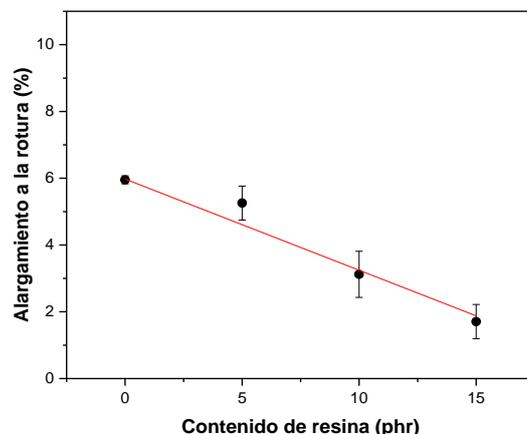


Figura IV. 1.4. Alargamiento a la rotura, PLA con resina gum rosín.

b) Ensayo de flexión

Los resultados obtenidos mediante el ensayo de flexión de las mezclas de PLA y GR se resumen en la Tabla IV. 1.2. Estos resultados permiten estudiar el comportamiento de los materiales al ser sometido a flexión, analizando la resistencia máxima a flexión y el valor de su modulo a flexión.

Tabla IV. 1.2. Resumen de resultados ensayo de flexión, PLA con resina gum rosín.

Flexión				
Mezclas	Resistencia máxima (MPa)	Desviación RM	Módulo de flexión (MPa)	Desviación MF
PLA	117,3	1,1	3299,0	57,0
PLA_GR_5	102,8	2,5	3269,0	50,0
PLA_GR_10	43,0	0,1	3446,0	67,0
PLA_GR_15	38,7	0,8	3646,0	73,0

- **Resistencia máxima**

La Figura IV. 1.5 muestra la evaluación grafica del valor de resistencia máxima a flexión del PLA puro frente a los valores de resistencia máxima a flexión del PLA con resina gum rosín (GR) en diferentes cantidades.

El PLA puro presenta una resistencia máxima a flexión de 117,3 MPa y con una adición de 5 phr de resina GR, la resistencia a flexión sufre una disminución hasta valores de 102,8 MPa, lo cual represente una disminución porcentual del 12,4 %.

No obstante, al adicionar contenidos más altos de resina GR, la resistencia a flexión del PLA tiende a continuar disminuyendo por encima del 40 %. Tal es el caso de la adición de 10 phr de resina GR, donde el valor de resistencia a flexión decae a 43 MPa (diminución porcentual del 63,3%) y al adicionar 15 phr de resina GR, el valor de resistencia a flexión desciende a 38,7 MPa (diminución porcentual del 63,3%). En este caso, Quiles-Carrillo. L. y col, han reportado una resistencia máxima a flexión de 104,5 MPa para el PLA puro.

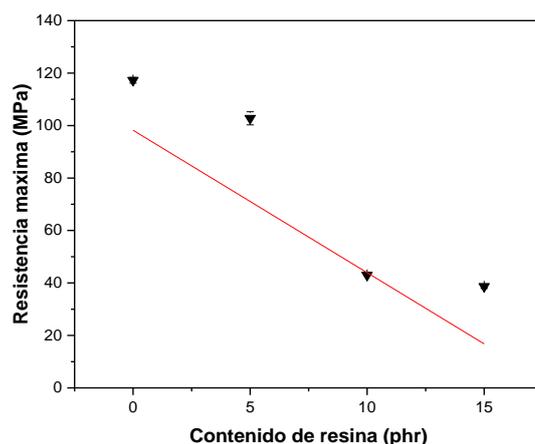


Figura IV. 1.5. Resistencia máxima a flexión, PLA con resina gum rosin.

- **Módulo de flexión**

En el módulo de flexión se produce un efecto diferente al ocurrido en la resistencia a flexión, debido a que no sigue una tendencia decreciente.

De acuerdo con los ensayos realizados y como se muestra en la Figura IV. 1.6, el módulo de flexión del PLA puro es de 3299,0 MPa, valor similar al de la muestra PLA GR 5 con 3269,0 MPa. En cambio, al adicionar 10 phr de resina GR el valor del módulo de flexión aumenta considerablemente a 3446,0 MPa (aumento porcentual del 4,5 %) y al adicionar 15 phr de resina GR aumenta hasta valores de 3646,0 MPa (aumento porcentual del 10,5 %).

Según G. Odian, la rigidez de un polímero está asociada al módulo y nivel resistencia que presenta el polímero a ser deformado [68]. J. A Sauer, expresa que las regiones cristalinas otorgan rigidez y resistencia a los polímeros [69]. En consecuencia, la incorporación de resina gum rosin a la matriz polimérica del PLA supone un aumento de la rigidez de este, adicionando resina GR en cantidades igual o mayor a los 10 phr.

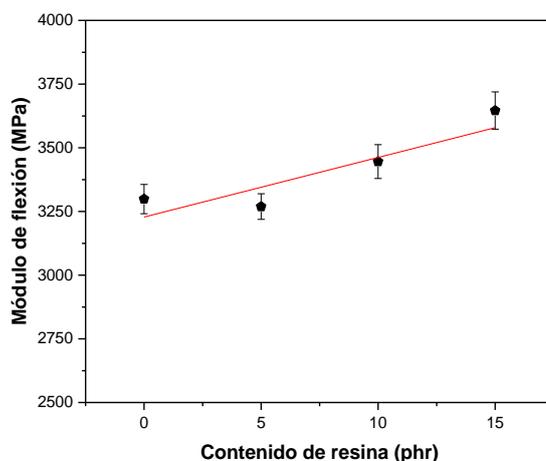


Figura IV. 1.6. Módulo de flexión, PLA con resina gum riosin.

c) Ensayo de dureza

En la Tabla IV. 1.3 se resumen los valores obtenidos tras la realización de los ensayos de dureza del PLA puro y PLA con resina gum riosin (GR), de acuerdo con esta se observa que no hay diferencia considerable entre los resultados, pues la dureza Shore D del PLA puro y PLA con resina GR están entre 83 y 84, aunque las mezclas PLA_GR_10 y PLA_GR_15 tienen un valor de 84. De manera que la incorporación de resina GR a la matriz polimérica de PLA no representa cambios considerables, en términos de dureza. Es importante mencionar que en experiencias previa se ha obtenido una dureza Shore D de 84,2 para el PLA puro [52].

Tabla IV. 1.3. Dureza Shore D, PLA con resina gum riosin.

Mezclas	Medición Dureza Shore D
PLA	83 ± 0,6
PLA_GR_5	83 ± 1,0
PLA_GR_10	84 ± 0,6
PLA_GR_15	84 ± 0,6

d) Ensayo de impacto (Péndulo Charpy)

Para calcular la resistencia al impacto Charpy de los diferentes materiales se tiene en cuenta el área de la probeta ensayada, ancho por espesor, y la energía absorbida en el ensayo que es indicada por el equipo y expresada en Julios. Con todos estos datos se obtiene el valor de resistencia al impacto Charpy en kJ/m².

La Figura IV. 1.7 muestra una evaluación gráfica del valor de resistencia al impacto del PLA puro frente a los valores de resistencia al impacto de las mezclas de PLA con resina gum rosin (GR), donde es posible observar un aumento de la resistencia al impacto Charpy en las dos primeras mezclas, correspondiente al PLA con 5 y 10 phr de resina GR. Siendo el valor de la resistencia al impacto del PLA puro de 37,6 kJ/m², experimentando un aumento a 44,1 kJ/m² al adicionar 5 phr de resina GR (aumento porcentual del 17,3 %) y tras adicionar 10 phr de resina GR el valor de la resistencia al impacto incrementa a valores de 47,5 kJ/m², equivalente a un aumento del 26,3 %.

No obstante, también se observa que al sobrepasar los 10 phr en contenido de resina GR adicionado al PLA, específicamente la mezcla de PLA con 15 phr de resina (PLA_GR_15), ocurre una notable disminución de la resistencia al impacto con relación a las dos primeras mezclas de PLA con 5 y 10 phr de resina GR. Sin embargo, su resistencia al impacto de 38,4 kJ/m² se mantiene ligeramente por encima de los 37,6 kJ/m² del PLA puro, representando un incremento porcentual del 2,1 %.

En la Tabla IV. 1.4 se puede observar las dimensiones de las probetas ensayadas, los valores de energía absorbida por estas al realizar los ensayos y los valores de resistencia al impacto.

Para calcular la resistencia al impacto se utilizó la ecuación (IV. 1) descrita en el apartado de: “Cálculo y expresión de los resultados” para probetas no entalladas, contenida en la norma UNE EN ISO 179-1:2010. Siendo a_{cU} la resistencia al impacto Charpy de la probeta expresada en (kJ/m²).

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h \cdot b} \times 10^3 \quad (\text{Eq. IV. 1})$$

Donde

- E_c es la energía absorbida en la rotura de la probeta, expresada en julios;
- h es el espesor de la probeta, en milímetros;
- b es la anchura de la probeta, en milímetros.

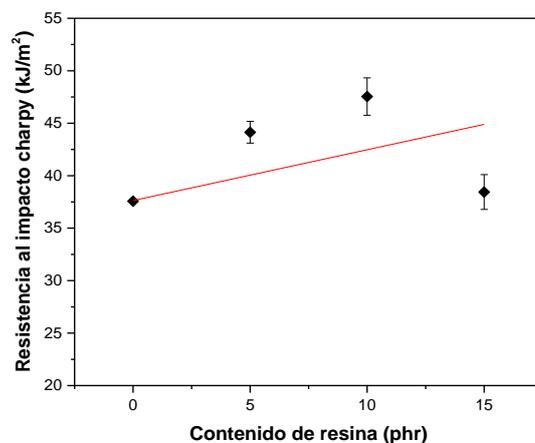


Figura IV. 1.7. Resistencia al impacto Charpy, PLA con resina gum rosin.

Tabla IV. 1.4. Resumen de resultados ensayo de impacto Charpy, PLA con resina gum rosin.

Mezclas	Muestra	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Energía absorbida (julios)	Resistencia al impacto Charpy (kJ/m²)	\bar{X} (Resistencia al impacto Charpy) (kJ/m²)
PLA	1	9,8	4,3	79,7	1,59	37,7	37,6 ± 0,1
	2	9,8	4,3	79,7	1,58	37,5	
	3	9,8	4,3	79,7	1,58	37,5	
PLA_GR_5	1	9,8	4,3	79,7	1,91	45,3	44,1 ± 1,0
	2	9,8	4,3	79,7	1,84	43,7	
	3	9,8	4,3	79,7	1,83	43,4	
PLA_GR_10	1	9,8	4,3	79,7	1,96	46,5	47,5 ± 1,8
	2	9,8	4,3	79,7	1,96	46,5	
	3	9,8	4,3	79,7	2,09	49,6	
PLA_GR_15	1	9,8	4,3	79,7	1,54	36,5	38,4 ± 1,7
	2	9,8	4,3	79,7	1,65	39,2	
	3	9,8	4,3	79,7	1,67	39,6	

e) **Ensayo de análisis dinámico mecánico (DMA)**

La Figura IV. 1.8 (a y b), muestra la variación del módulo de almacenamiento (G'), y el factor de amortiguamiento ($\tan \delta$), en función de la temperatura para el PLA puro y el PLA con diferentes contenidos de resina gum rosin (GR). El PLA es un polímero semicristalino y como se puede observar en la Figura IV. 1.8 (a), al inicio del ensayo G' presenta valores elevados, alrededor de 2 GPa, y en la región de la temperatura de transición vítrea (T_g) disminuye rápidamente hasta valores alrededor de 55 MPa, posteriormente, entorno a los 109 °C, G' vuelve a aumentar hasta 60 MPa y permanece constante, este aumento del módulo de almacenamiento nos indica que se produce una cristalización en frío del material. Las muestras de PLA con GR presentan un comportamiento similar, pero las diferentes transiciones físicas se producen a temperaturas más bajas, debido posiblemente a un aumento de la movilidad de las cadenas. El PLA con las distintas concentraciones de GR presentan al inicio del ensayo un G' similar al del PLA puro, 2 GPa, y empieza a disminuir debido a la transición vítrea unos 5 °C antes que el PLA puro, hasta estabilizarse alrededor de 2 MPa. Posteriormente, entre 110 y 115 °C, G' vuelve a aumentar, debido también a la cristalización en frío de los materiales.

En este trabajo, la temperatura asociada con la T_g fue determinada por el pico de $\tan \delta$, Figura IV. 1.8 (b). Como se puede apreciar la T_g disminuye con el contenido de GR en las muestras. La T_g del PLA disminuyó desde los 65,7 °C hasta los 63,1 °C de la formulación que contenía un 5 phr de GR, hasta los 62,7 °C para las muestras con 10 y 15 phr de GR. Esta disminución de alrededor de 3 °C en la T_g también nos indica, como en el caso de la variación del módulo de almacenamiento, que la resina GR provoca una mayor movilidad de las cadenas poliméricas.

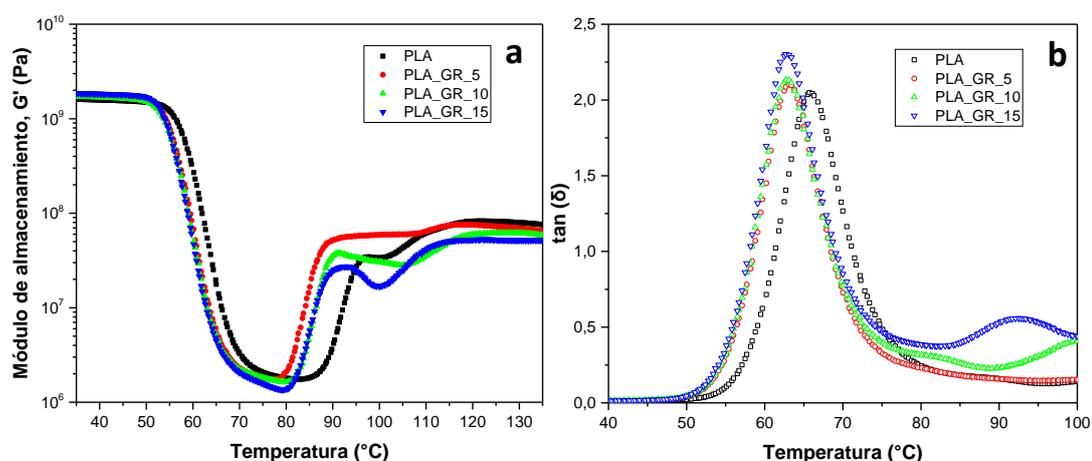


Figura IV. 1.8. Comparación de la variación del módulo de almacenamiento (G') (a) y el factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) (b), PLA con resina gum rosin.

1.2 Caracterización térmica

Con el objetivo de determinar el comportamiento y la estabilidad térmica del PLA, en función de la cantidad de resina gum rosin (GR) incorporada, se realiza un análisis térmico de dicho material por medio de los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC), temperatura de reblandecimiento (VICAT) y temperatura de flexión bajo carga (HDT). Cuyos resultados cuantitativos describen el comportamiento del material frente a un estímulo térmico o los cambios que sufre la estructura y composición química del material cuando este se calienta o se enfría.

a) Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis DSC se realiza para estimar la temperatura de transición vítrea (T_g), cristalización en frío (T_{cc}) y fusión (T_m) de las muestras PLA y PLA GR. La Tabla IV. 1.5 muestra un resumen de los principales parámetros térmicos obtenidos en las curvas del segundo calentamiento del PLA puro y las mezclas de PLA con resina gum rosin (GR) en sus diferentes contenidos de 5, 10 y 15 phr. Además de los parámetros mencionados anteriormente, en la tabla también se muestra el grado de cristalinidad (X_c) de cada mezcla, calculada con la ecuación (IV. 2) .

$$X_C = \left[\frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 \cdot (1-w)} \right] \quad (\text{Eq. IV. 2})$$

Donde

- ΔH_m Entalpía de fusión (Jg^{-1})
- ΔH_{cc} Entalpía de cristalización en frío (Jg^{-1})
- ΔH_m^0 Entalpía teórica del PLA 100% cristalino (Jg^{-1})
- w Fracción de peso de la resina.

Tabla IV. 1.5. Propiedades térmicas obtenidas por DSC del segundo calentamiento realizado, de las muestras de PLA con gum rosin.

Mezclas	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (Jg^{-1})	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (Jg^{-1})	X_c (%)
PLA	59,9	109,7	25,2	-	172,0	33,8	9,3
PLA_GR_5	58,1	115,3	34,2	162,9	170,5	35,5	1,5
PLA_GR_10	56,4	119,5	33,3	159,4	167,9	34,6	1,6
PLA_GR_15	55,1	113,9	36,7	152,5	165,2	38,2	1,9

Se observa como la temperatura de transición vítrea (T_g) del PLA disminuye ligeramente al aumentar el contenido de resina GR, de forma similar a lo observado en DMA. Puede darse la posibilidad de que esto ocurra porque la resina facilite la movilidad de las cadenas poliméricas del PLA.

Por experiencias previa, al presentar un descenso en la T_g , se explica por una mayor movilidad de las cadenas poliméricas, hecho que se confirma al presentarse también un descenso de la temperatura de cristalización en frío (T_{cc}) similar al de la T_g [52], [70]. Sin embargo, Narayanan y col, reportan un trabajo similar donde la adición de rosin al PLA disminuye la T_g y aumenta la T_{cc} , hecho que justifican diciendo que el rosin ralentiza la migración de las cadenas del PLA hacia las zonas de nucleación [71]. En la presente investigación observamos que el PLA puro presenta un pico de cristalización en frío a $109,7\text{ }^\circ\text{C}$ y la mezcla de PLA con 5 phr de resina GR conlleva a un aumento en el pico de cristalización en frío a valores de $115,3\text{ }^\circ\text{C}$ y aún más, este presenta un segundo aumento en la mezcla con 10 phr de resina a valores de $119,5\text{ }^\circ\text{C}$. Este comportamiento supondría que para la mezcla con 15 phr de resina ocurriera un tercer aumento en el pico de cristalización en frío, en cambio, lo que ocurre es un descenso de la T_{cc} a valores de $113,9\text{ }^\circ\text{C}$. En la Figura IV. 1.9 se pueden observar las curvas obtenidas por DSC.

En cuanto a la temperatura de fusión (T_m), el PLA puro mostró la T_m a $172,0\text{ }^\circ\text{C}$ y se observa un pequeño hombro en el pico de fusión a temperaturas más bajas. La incorporación de resina provocó una disminución en la T_m de hasta $7\text{ }^\circ\text{C}$ en la muestra con 15 phr de GR, y además se observa claramente un desdoblamiento del pico de fusión, denominadas T_{m1} y T_{m2} en la Tabla IV. 1.5. La presencia de dos picos de fusión puede ser debido a que la GR facilite la coexistencia de dos clases de estructuras cristalinas a lamelas [71].

Respecto al grado de cristalinidad, el PLA puro presento un X_c del 9,3 %, produciéndose un descenso a porcentajes del 1,5 % tras la incorporación de 5 phr de resina GR, conllevando esto a que la mezcla sea más amorfa. Sin embargo, al añadir 10 y 15 phr de GR, los porcentajes de cristalinidad obtenidos fueron de 1,6 y 1,9 %, respectivamente, estando por debajo del porcentaje obtenido del PLA puro, pero presentando una tendencia a aumentar frente al porcentaje obtenido en la mezcla del PLA con 5 phr de GR, dando lugar a una posible recuperación de cristalinidad a medida que sobrepasa los 10 phr de resina GR incorporada al PLA.

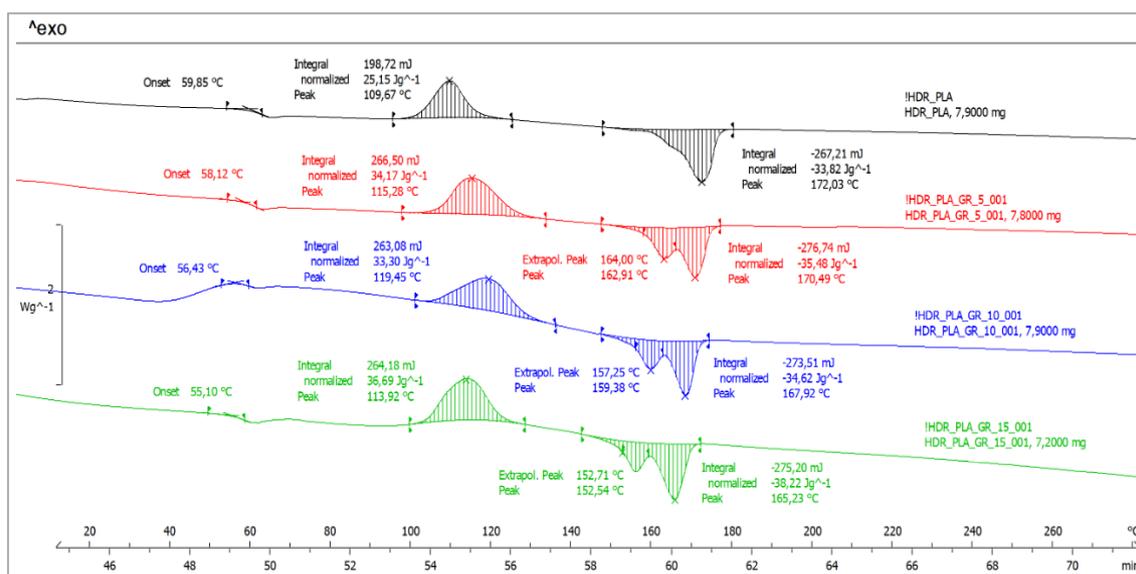


Figura IV. 1.9. Curvas DSC del 2^{do} calentamiento de las muestras de PLA GR.

b) Temperatura de reblandecimiento (VICAT)

La temperatura de reblandecimiento Vicat permite determinar la temperatura a la que un penetrador de punta plana es capaz de penetrar en 1 mm la superficie de una probeta bajo a acción de una fuerza constante, esta temperatura es un indicativo de la estabilidad térmica de los materiales poliméricos.

Los ensayos VICAT realizados a las probetas de PLA puro y PLA con resina GR permiten establecer que existe una relación de proporcionalidad inversa entre estabilidad térmica y la cantidad de resina GR incorporada en la matriz polimérica del PLA. La Figura IV. 1.10 muestra que al aumentar la cantidad de resina GR la temperatura de reblandecimiento del PLA disminuye. Por lo que la incorporación de resina GR supone una disminución de la estabilidad térmica del PLA.

Aunque la diferencia en temperatura va en descenso, su importancia dependería de la aplicación a futuro que tuviera el material, ya que esta diferencia en descenso se produce entre 0,6 y 2,8 °C, aproximadamente. Siendo la temperatura máxima de 57,9 °C correspondiente al PLA puro y la temperatura mínima de 53,8 °C correspondiente a la mezcla de PLA con 15 phr de resina GR. En la Tabla IV. 1.6 se resume los datos del ensayo Vicat.

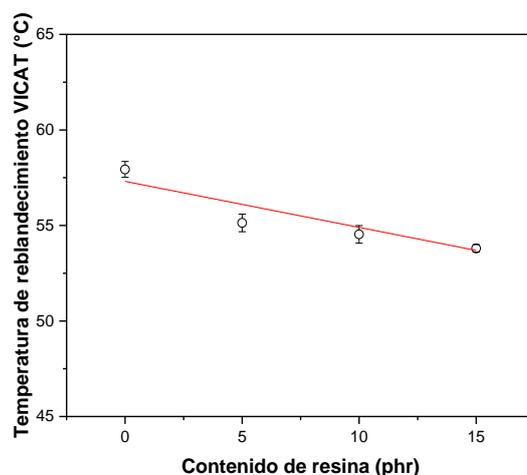


Figura IV. 1.10. Temperatura de reblandecimiento Vicat, PLA con resina gum rosín.

Tabla IV. 1.6. Resumen de resultados ensayo Vicat, PLA con resina gum rosín.

Mezclas	Muestra	T ^a VICAT (°C)	\bar{X} (T ^a VICAT) (°C)
PLA	1	57,6	57,9 ± 0,4
	2	57,8	
	3	58,4	
PLA_GR_5	1	55,4	55,1 ± 0,5
	2	54,6	
	3	55,4	
PLA_GR_10	1	54,8	54,5 ± 0,5
	2	54,0	
	3	54,8	
PLA_GR_15	1	54,0	53,8 ± 0,2
	2	53,6	
	3	53,8	

c) **Temperatura de flexión bajo carga (HDT)**

En la Figura IV. 1.11 se muestra la ligera variación en la temperatura HDT del PLA producida por la adición de resina gum rosín (GR). Por medio de estos resultados se afirma que la incorporación de resina GR a la matriz polimérica del PLA supone una disminución de la temperatura de flexión bajo carga (HDT) del PLA, produciéndose un ligero descenso de la temperatura HDT a medida que aumenta la cantidad de resina GR en la matriz polimérica PLA. Es importante mencionar que la mayor diferencia entre los descensos de temperatura es de 2,5 °C. En la Tabla IV. 1.7 se muestran los valores obtenidos al realizar los ensayos.

Para el PLA puro la temperatura HDT obtenida es de 58,6 °C. Valores similar de 56,27 y 54,6 °C han sido reportado por (Wootthikanokkhan, J.) y (Quiles-Carrillo, L. y col.) [72][73]. Sin embargo, la temperatura HDT de las mezclas de PLA con resina GR, en las diferentes proporciones, están por debajo del valor obtenido del PLA puro. Para el PLA con 5 phr de resina GR la temperatura HDT obtenida es de 57 °C (disminución porcentual del 2,7%), al adicionar 10 phr de resina GR la temperatura desciende a 56,4 °C (disminución porcentual del 3,4 %) y con un contenido de 15 phr de resina GR la temperatura HDT disminuye a 56,1 °C (disminución porcentual del 4,3%), con relación a la temperatura HDT del PLA puro.

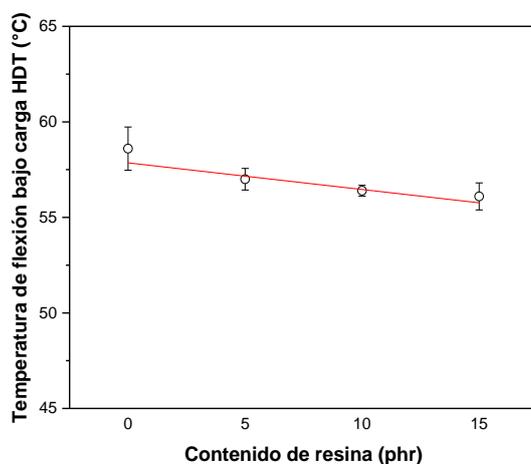


Figura IV. 1.11. Temperatura HDT, PLA con resina gum rosín.

Tabla IV. 1.7. Resumen de ensayos HDT, PLA con resina gum rosín.

Mezclas	Muestra	HDT (°C)	\bar{X} HDT (°C)
PLA	1	57,8	58,6 ± 1,1
	2	59,4	
PLA_GR_5	1	57,4	57,0 ± 0,6
	2	56,6	
PLA_GR_10	1	56,6	56,4 ± 0,3
	2	56,2	
PLA_GR_15	1	56,6	56,1 ± 0,7
	2	55,6	

1.3 Caracterización morfológica

a) Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La Figura IV. 1.12 muestra las imágenes de las superficies de las muestras fracturadas por impacto correspondientes al PLA puro y a las mezclas de PLA con GR. En la Figura IV. 1.12 (a y b), es posible observar la fractura típica del PLA con superficie parcialmente lisa debido a la baja deformación plástica sufrida, hecho que caracteriza al PLA por ser un polímero relativamente frágil. La mezcla de PLA GR 5 (Figura IV. 1.12, c y d), presenta una superficie con menor rugosidad que la del PLA puro, lo que evidencia el aumento de fragilidad del PLA, como se observó en los ensayos de tracción. Además, también se puede observar la presencia de pequeñas formaciones de gránulos correspondientes a la resina GR adicionada y como componente dispersado en la matriz polimérica del PLA.

En la mezcla PLA GR 10 (Figura IV. 1.12, e y f), se puede apreciar una superficie parcialmente lisa y con mayor formación de gránulos en comparación con la mezcla con 5 phr. En la mezcla PLA GR 15 (Figura IV. 1.12, g y h) se observa una superficie con especies de surcos los cuales reflejan el alto nivel de rigidez y fragilidad aportado por la resina GR en comparación con las superficies de las muestras de PLA puro, a la vez que se observa un incremento de gránulos de fase dispersa como lo visto en las muestras de PLA GR 10.

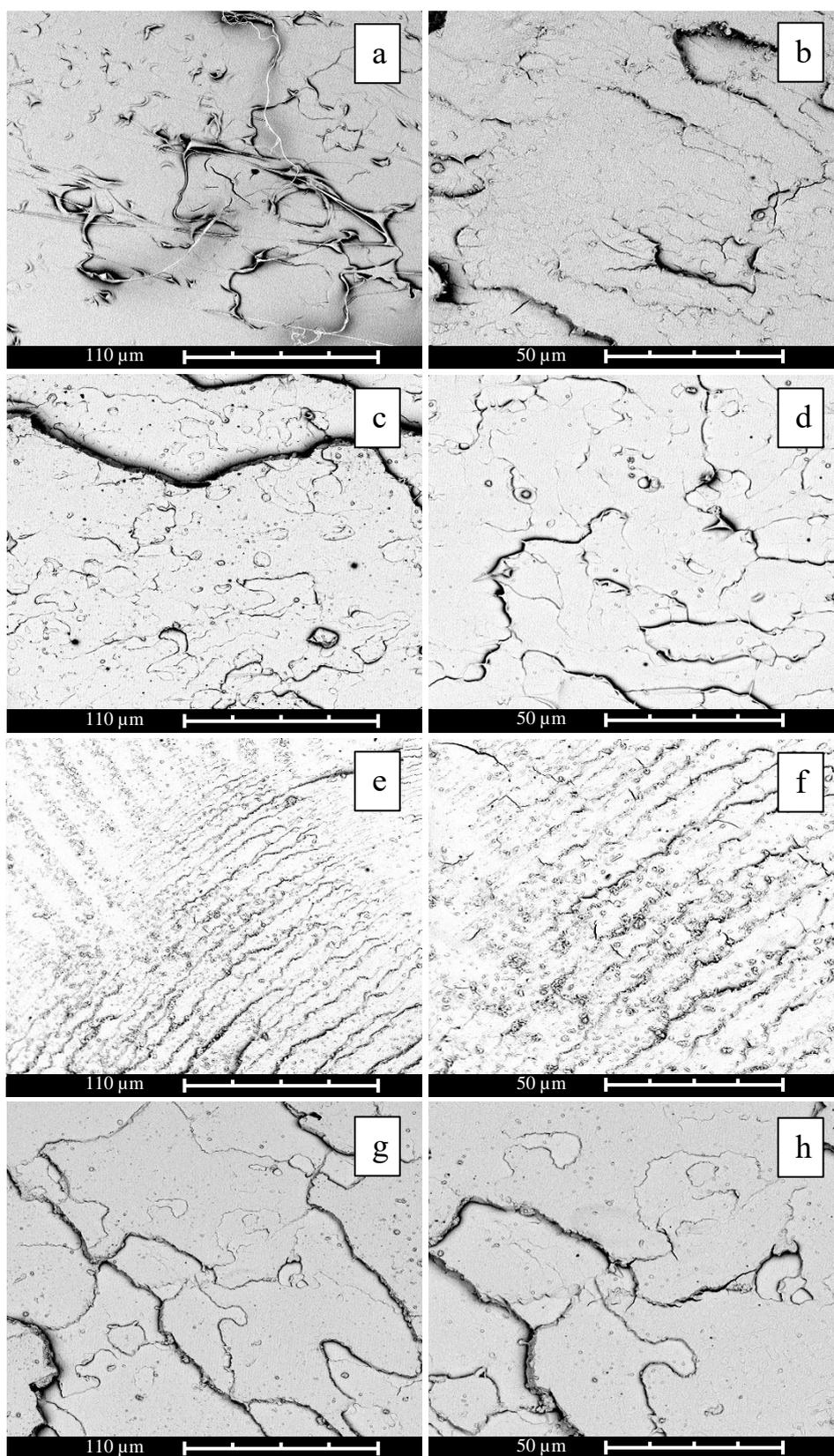


Figura IV. 1.12. Imágenes del microscopio electrónico de barrido (SEM) de las muestras de PLA y PLA con GR, (a y b) PLA puro a 1000x y 2000x; (c y d) PLA GR 5 a 1000x y 2000x; (e y f) PLA GR 10 a 1000 y 2000x; (g y h) PLA GR 15 a 1000x y 2000x.

1.4 Índice de fluidez

El valor MFI del PLA puro determinado a temperatura de 210 °C con una carga nominal de 2,16 kg fue de $(27,05 \pm 1,9 \text{ g/10 min})$ a partir de granza sin inyectar, siendo este un valor MFI dentro del rango especificado por el fabricante que es de 15-30 g/10 min a 210 °C [74]. Sin embargo, en este trabajo se ha optado por realizar el ensayo a 190 °C y con una carga nominal de 2,16 kg, debido a que la adición de GR aumenta considerablemente el MFI y para facilitar la evaluación se decidió disminuir la temperatura de ensayo.

Por tanto, para comparar el valor del índice de fluidez del PLA puro con los valores del índice de fluidez de las mezclas de PLA con resina GR, los valores se determinaron utilizando una temperatura de 190 °C con una carga nominal de 2,16 kg y un intervalo de corte 20 s.

En la Tabla IV. 1.8 se muestran los valores de MFI de los materiales inyectados, donde se observa un valor de MFI de 13,0 g/10 min para el PLA puro y un aumento mayor al 700 % del MFI al incorporar la resina GR.

A medida que aumenta la cantidad de resina GR añadida, se incrementa el valor del índice de fluidez de la masa fundida, llegando a alcanzar valores de 115,0 g/10 min en la mezcla de PLA con 5 phr de resina (aumento porcentual del ~785 %), en la mezcla de PLA con 15 phr de resina GR el valor MFI asciende a 170,0 g/10 min (incremento porcentual del ~1208 %), hasta llegar a valores MFI de 205,0 g/10 min tras la incorporación de 15 phr de resina GR (aumento porcentual del ~1477 %).

Tabla IV. 1.8. Valores del índice de fluidez, PLA con resina gum rosin.

Mezclas	Índice de fluidez (g/10 min)
PLA	13 ± 1
PLA_GR_5	115 ± 4
PLA_GR_10	170 ± 7
PLA_GR_15	205 ± 7

1.5 Ensayos de color y ángulo de contacto

a) Color

El índice de color obtenido, basado en el criterio (L^* , a^* , b^*), de las probetas moldeadas por inyección hechas de PLA puro y PLA con diferentes cantidades de resina GR, se muestra en la Tabla IV.1.9. La adición de resina gum rosin (GR) al ácido poliláctico (PLA) produce un color amarillo en las muestras, siendo más intenso el color amarillo en las muestras con mayor cantidad de resina GR, tal y como se puede apreciar en la Figura IV. 1.13 (d).

Las muestras con color más oscuro y de menor transparencia corresponde a la mezcla de PLA con 15 phr de resina GR y las muestras más claras y de mayor transparencia corresponde a la mezcla de PLA con 5 phr de resina GR. En la Tabla IV. 1.9 se observa un aumento considerable del valor L^* con respecto al PLA puro, lo que indica que las muestras obtenidas con mezcla de resina son más oscuras que las muestras obtenida de PLA puro. Donde el valor L^* del PLA puro es 38,3 y el valor L^* de la mezcla más oscura es 63,3 (PLA_GR_15). La mezcla de coloración más ligera tiene un valor L^* de 42,4 (PLA_GR_5).

Al adicionar cantidades menor o igual a 5 phr de resina GR al PLA, se obtienen muestras de coloración amarilla translúcida, en cambio si el contenido de resina GR adicionado al PLA es igual o mayor a los 10 phr se obtiene muestras de coloración amarilla opaca.

Recordando que los índices (L^* , a^* , b^*), se rigen por los siguientes criterios: L^* , $L^*=0$ rendimientos negro y $L^*=100$ indica blanco, su posición entre rojo y verde (a^* , valores negativos indican verde, mientras que valores positivos indican rojo) y su posición entre amarillo y azul (b^* , valores negativos indican azul y valores positivos indican amarillo).

Tabla IV. 1.9. Resumen del índice de color, PLA con resina gum rosin.

Mezclas	L^*	a^*	b^*
PLA	38,3 ± 0,3	-0,2 ± 0,1	2,4 ± 0,4
PLA_GR_5	42,4 ± 0,5	-3,3 ± 0,1	9,9 ± 0,5
PLA_GR_10	43,1 ± 0,4	-3,5 ± 0,2	17,6 ± 0,4
PLA_GR_15	63,3 ± 0,4	-3,6 ± 0,4	29,8 ± 0,4

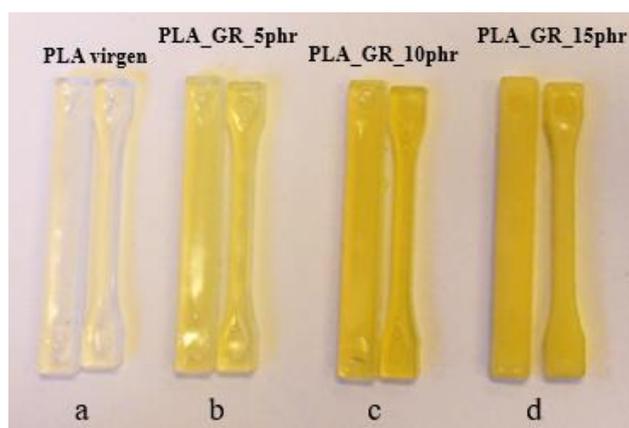


Figura IV. 1.13. Aspecto de las probetas de PLA con resina gum rosín.

b) Ángulo de contacto

Se ha realizado ensayo de ángulo de contacto en la superficie de las probetas hechas de PLA puro y PLA con resina GR, con el fin de observar si la incorporación de resina gum rosín (GR) a la matriz polimérica del PLA afecta en la hidrofobicidad de este. Se observó que, en ausencia de resina, esto es en el PLA puro, el ángulo de contacto obtenido es de $77,2^\circ$. Sin embargo, la mezcla del PLA con resina condujo a una disminución de este ángulo de contacto a medida que incrementaba la cantidad de resina añadida, aumentando las propiedades hidrofílicas del PLA. Descendiendo a valores de $75,7$, $73,5$ y $72,4^\circ$ para las muestras con 5, 10 y 15 phr de resina GR, respectivamente. Destacando que experiencias previas registran un ángulo de contacto de 76° para el PLA puro [52]. En la Figura IV. 1.14 se muestran de forma gráfica los valores de ángulos de contacto de cada mezcla de PLA con resina GR y en la Figura IV. 1.15 se puede apreciar la formación del ángulo de contacto entre la superficie de las muestras y la gota de agua dosificada.

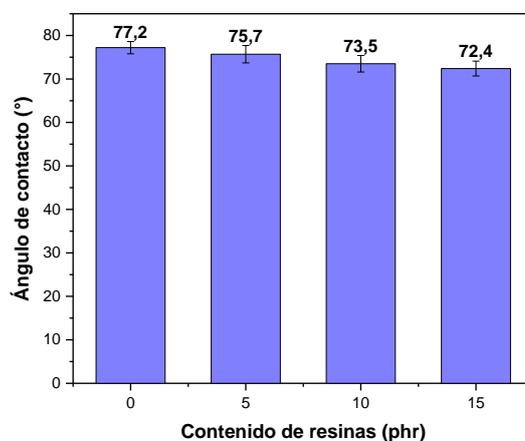


Figura IV. 1.14. Valores del ángulo de contacto, PLA con resina gum rosín.

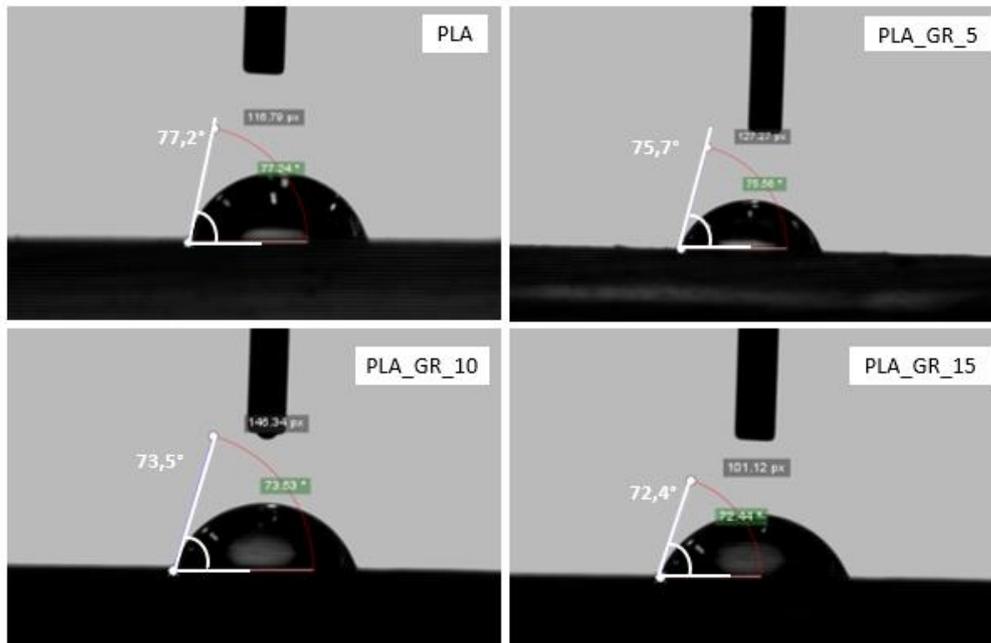


Figura IV. 1.15. Imágenes del ángulo de contacto, PLA con resina gum rosín.

2 BLENDS DE (PLA – RESINA UT)

2.1 Caracterización mecánica

a) Ensayo de tracción

En la Figura IV. 2.1 se muestran las curvas tensión - deformación unitaria del PLA puro y las mezclas de PLA con resina unik tack (UT), donde se puede observar la diferencia en respuesta al estado de tensión de los materiales estudiados tras la realización del ensayo de tracción. A la vez se puede apreciar que el PLA puro presenta una mayor resistencia a la tracción (tensión de rotura), mayor módulo a tracción (módulo de Young) y mayor alargamiento a la rotura que el PLA mezclado con resina UT.

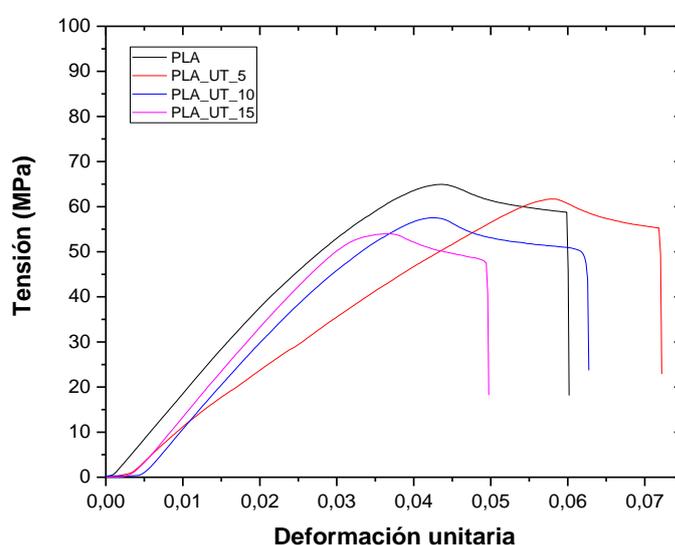


Figura IV. 2.1. Curvas de tensión-deformación, PLA con resina unik tack.

En la Tabla IV. 2.1 se presenta un resumen de los valores obtenidos en los ensayos de tracción y en la cual se observan la variación entre los valores de tensión de rotura, módulo de Young y alargamiento a la rotura.

Tabla IV. 2.1. Resumen de resultados ensayos de tracción, PLA con resina unik tack.

Tracción						
Mezclas	Tensión de Rotura (MPa)	Desviación TR	Módulo de Young (MPa)	Desviación MY	Alargamiento a la rotura (%)	Desviación A
PLA	64,5	0,4	2058,0	73,0	6,0	0,1
PLA_UT_5	62,1	0,7	1496,0	61,0	7,9	0,6
PLA_UT_10	57,0	0,5	1909,0	39,0	5,5	0,2
PLA_UT_15	54,1	0,6	1886,0	54,0	5,0	0,1

- **Tensión de rotura**

El valor de la tensión de rotura del PLA presenta una tendencia a disminuir conforme aumenta el contenido de resina UT adicionada. Para el PLA puro la tensión de rotura es de 64,5 MPa, valor que disminuye a 62,1 MPa al adicionar 5 phr de resina UT (disminución porcentual del 3,7 %). Al adicionar 10 y 15 phr de resina, el valor de la tensión de rotura desciende a valores de 57,0 MPa (disminución porcentual del 11,6 %) y 54,1 MPa (disminución porcentual del 16,1 %), respectivamente. La Figura IV. 2.2 muestra el comportamiento descendente de los valores de la tensión de rotura de acuerdo con la cantidad de resina unik tack (UT) incorporada en la matriz polimérica del PLA.

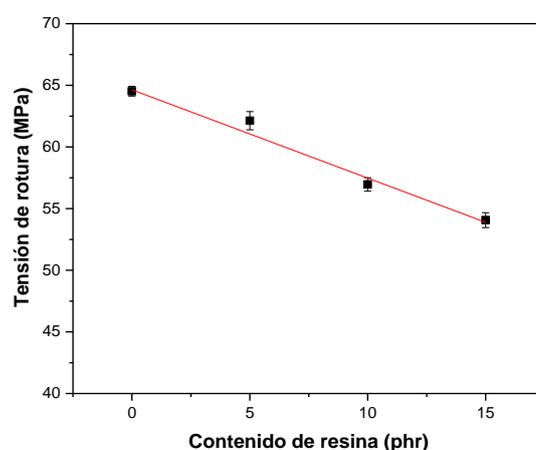


Figura IV. 2.2. Tensión de rotura a tracción, PLA con resina unik tack.

- **Módulo de Young**

Con respecto al módulo de Young, en la Figura IV. 2.3 se observa una considerable disminución del valor de este parámetro al adicionar 5 phr de resina UT al PLA, el cual disminuye de 2058,0 MPa correspondiente al PLA puro, a 1496,0 MPa equivalente a una disminución porcentual del 27,3 %. Al añadir 10 phr de resina UT, el valor del módulo experimenta una disminución a valores de 1909,0 MPa (disminución porcentual del 7,2 %) con relación al valor obtenido del PLA puro, pero a la vez representa un aumento del 27,7% respecto de la mezcla de PLA con 5 phr de resina UT. En la mezcla de PLA con 15 phr de resina UT se obtuvo un valor de 1886,0 MPa (disminución porcentual del 8,4 %) con relación al valor obtenido del PLA puro. Puede darse el caso de un contenido igual o menor a los 5 phr de UT en el PLA produzcan un efecto plastificante, y por tal razón disminuya considerablemente el módulo de Young, además es posible que al aumentar la cantidad de resina el módulo aumente por la fragilidad que se produce.

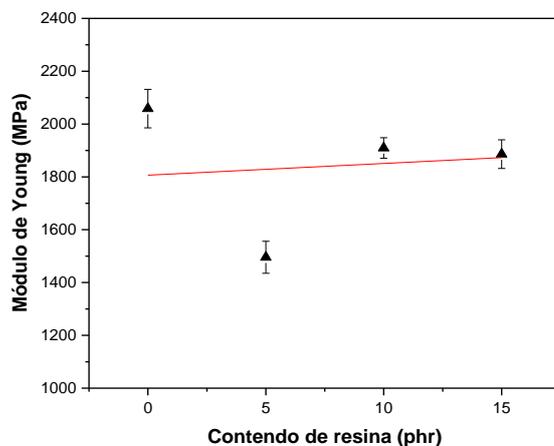


Figura IV. 2.3. Módulo de Young, PLA con resina unik tack.

- **Alargamiento a la rotura**

La Figura IV. 2.4 muestra como varia el alargamiento a la rotura en función de la cantidad de resina UT incorporada en el PLA. Se observa un aumento de este parámetro para la mezcla con 5 phr de UT, lo cual significa un aumento de la deformación plástica del PLA por el efecto de la resina, el cual aumenta de 6,0% perteneciente al PLA puro, a 7,9 % correspondiente a la mezcla de PLA con 5 phr de UT. Mientras que las mezclas con 10 y 15 phr presentan una tendencia a disminuir, llegando a valores entorno a los 5,0 % en la mezcla con 15 con phr de UT.

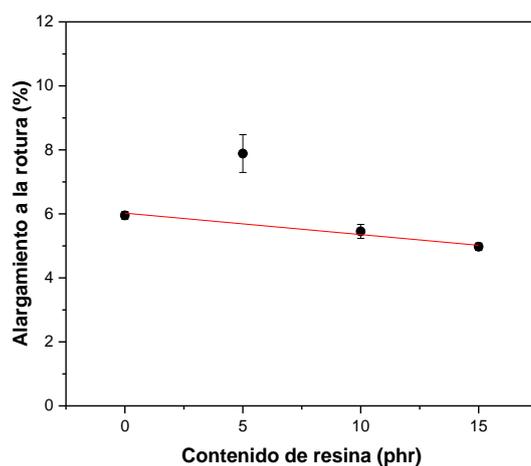


Figura IV. 2.4. Alargamiento a la rotura, PLA con resina unik tack.

Comparación de resultados

El comportamiento que presentan las muestras de PLA con resina UT, es similar al ocurrido en las muestras con resina GR, ya que ambos derivados de colofonia generan una fragilización del PLA. Destacando que la incorporación de resina GR al PLA produce mayor disminución en el valor de tensión de rotura y por tanto una mayor fragilización del PLA en comparación a la disminución de tensión de rotura producida por la resina UT y la fragilidad que este aporta.

En la Figura IV. 2.5 se puede observar una comparación grafica del descenso del valor de tensión de rotura del PLA provocado por la adición de los derivados de colofonia GR y UT. También es posible apreciar como a partir de los 10 phr de resina adicionada al PLA, la diferencia entre la disminución de la tensión de rotura producida por las resinas comienza a ser más notable.

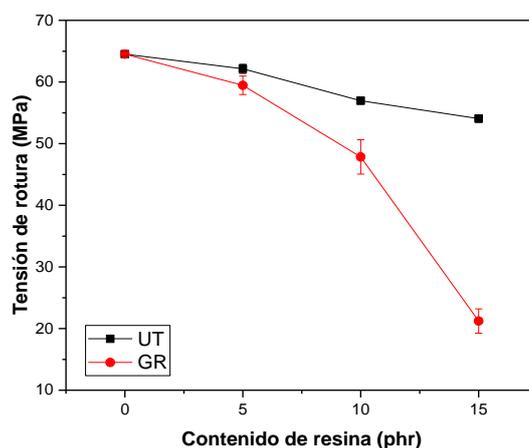


Figura IV. 2.5. Comparación gráfica de la tensión de rotura del PLA GR y PLA UT.

En cuanto al módulo a tracción, en la Figura IV. 2.6 se puede observar como ambos derivados de colofonia generaron comportamientos diferentes en las mezclas con 5 phr, ya que la adición de resina GR produjo un ligero incremento de este parámetro, mientras que la adición de UT produjo una disminución notable. Sin embargo, al añadir 10 y 15 phr de GR y UT el valor del módulo fue similar en ambos casos.

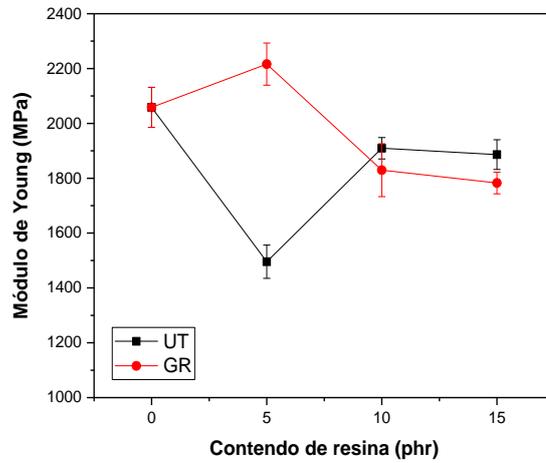


Figura IV. 2.6. Comparación gráfica del módulo a tracción del PLA GR y PLA UT.

Respecto al alargamiento a la rotura, la adición de GR condujo a una disminución de este parámetro con tendencia a disminuir a medida que incrementaba el contenido de GR adicionado. Ta y como se puede apreciar en la Figura IV. 2.7. En cambio, la adición de UT produjo un aumento del porcentaje de alargamiento a la rotura del PLA, específicamente la mezcla con 5 phr de UT y las demás mezclas de con 10 y 15 phr de UT presentaron una tendencia a disminuir de forma considerable.

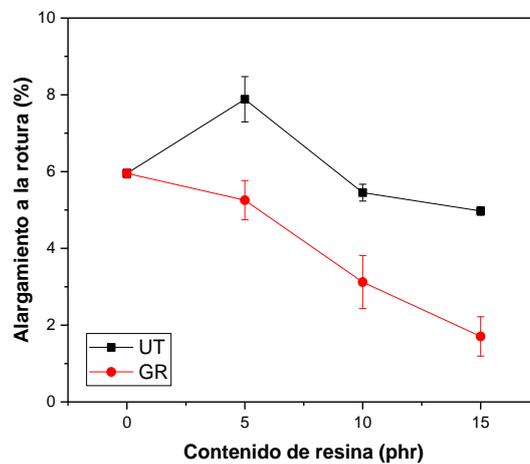


Figura IV. 2.7. Comparación gráfica del alargamiento a la rotura del PLA GR y PLA UT.

b) Ensayo de flexión

Los resultados obtenidos a partir del ensayo de flexión del PLA puro y las mezclas de PLA con resina unik tack se muestran en la Tabla IV. 2.2, cuyos valores corresponden a la deformación (resistencia máxima) y al módulo de flexión.

Tabla IV. 2.2. Resumen de resultados ensayos de flexión, PLA con resina unik tack.

Flexión				
Mezclas	Resistencia máxima (MPa)	Desviación RM	Módulo de flexión (MPa)	Desviación MF
PLA	117,3	1,1	3299,0	57,0
PLA_UT_5	112,1	2,1	3280,0	32,0
PLA_UT_10	106,2	0,8	3368,0	82,0
PLA_UT_15	103,3	1,6	3176,0	35,0

• **Resistencia máxima**

En la Figura IV. 2.8 se puede observar la diferencia del valor de resistencia máxima a flexión del PLA puro frente a los valores de resistencia máxima a flexión de las mezclas de PLA con resina unik tack (UT), donde la resistencia máxima del PLA puro de 117,3 MPa experimenta un ligero descenso al adicionarle la resina, teniendo un mayor descenso conforme aumenta el contenido de resina UT añadido. Para la mezcla de PLA con 5 phr de resina UT el valor de la resistencia máxima disminuye a valores de 112,1 MPa (disminución porcentual del 4,4 %), al adicionar 10 phr de resina UT la resistencia máxima desciende aún más a valores de 106,2 MPa (disminución porcentual del 9,5 %), hasta llegar a valores de 103,3 MPa con un contenido de 15 phr de resina UT equivalente a una disminución del 11,9 %.

La evaluación grafica del valor de resistencia máxima a flexión del PLA puro frente a los valores de resistencia máxima a flexión del PLA con resina unik tack (UT), muestra que a mayor contenido de resina UT añadido a la matriz polimérica del PLA, la resistencia máxima a flexión decae progresivamente, lo cual supone una disminución de la cohesión entre de las moléculas del PLA.

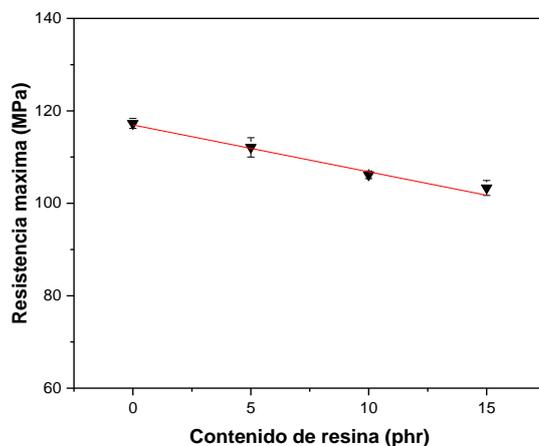


Figura IV. 2.8. Resistencia máxima a flexión, PLA con resina unik tack.

- **Módulo de flexión**

En cuanto al módulo de flexión, se obtuvo un valor de 3299,0 MPa para el PLA puro. Al adicionar la resina UT, este módulo experimentó un incremento a valores 3368,0 MPa con el contenido de 10 phr de resina (aumento porcentual del 2 %), tal y como se puede apreciar en la Figura IV. 2.9, mientras que la mezcla de PLA con 5 phr de resina produjo una disminución a 3280,0 MPa (disminución porcentual del 0,6 %) y la mezcla de PLA con 15 phr de resina UT condujo a una reducción del módulo a flexión a valores de 3176,0 MPa (disminución porcentual del 3,7 %).

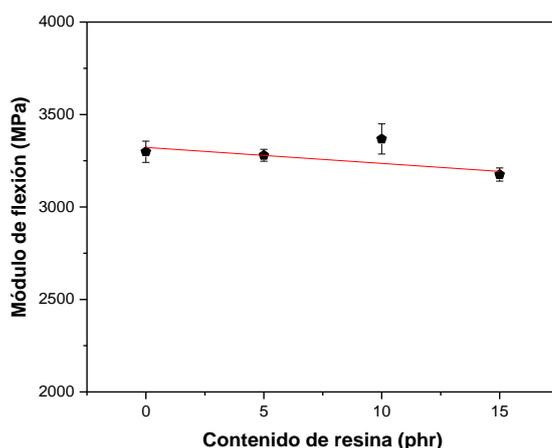


Figura IV. 2.9. Módulo de flexión, PLA con resina unik tack.

Comparación de resultados

El comportamiento presentado por las muestras de PLA con UT, en cuanto a la resistencia máxima a flexión, es muy similar al comportamiento que presentan las muestras de PLA con GR, ya que ambos derivados de colofonia producen una disminución de la resistencia máxima a flexión del PLA. Sin embargo, la adición de UT al PLA produce una reducción de resistencia máxima a flexión en menor proporción que la reducción producida por la adición de GR. Este hecho se puede observar en la Figura IV. 2.10, donde se muestra una comparación gráfica de la disminución de resistencia máxima a flexión del PLA provocada por GR y UT. Además, es posible apreciar que a partir de los 10 phr de resina añadida, GR y UT, la diferencia en disminución es bastante notable. Una adición de 10 phr de GR al PLA produce una disminución porcentual del 63,3%, mientras que una adición de 10 phr de UT al PLA produce una disminución porcentual del 9,5%.

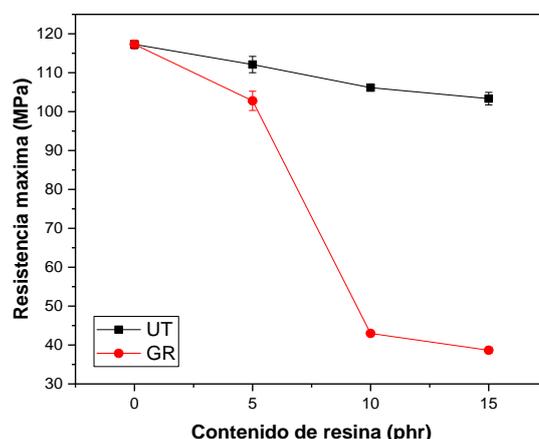


Figura IV. 2.10. Comparación gráfica de resistencia máxima a flexión del PLA GR y PLA UT.

En cuanto al módulo de flexión, el comportamiento que presentan las muestras de PLA con UT es totalmente diferente al comportamiento que presentan las muestras de PLA con GR, debido a que la adición de UT al PLA produce una ligera disminución del módulo a flexión, mientras que la incorporación de GR al PLA produce un aumento de este parámetro, tal y como se puede apreciar en la Figura IV. 2.11.

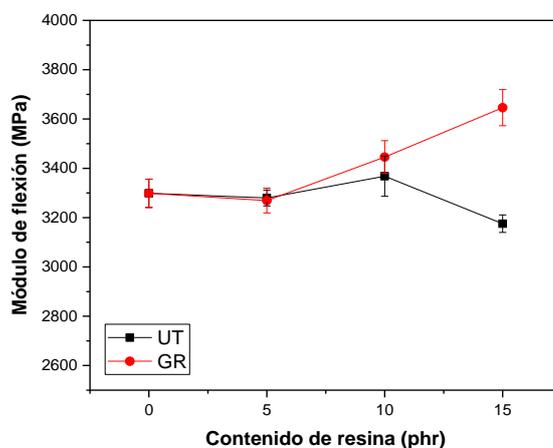


Figura IV. 2.11. Comparación gráfica del módulo a flexión del PLA GR y PLA UT.

c) Ensayo de dureza

En la Tabla IV. 2.3 se resumen los valores de dureza Shore D de las mezclas de PLA con resina unik tack. El valor de la dureza Shore D nos orienta acerca de la resistencia del plástico a ser penetrado o a la indentación, de manera que a mayor valor shore D mayor es la resistencia que este presenta. En este caso, la dureza del PLA se mantuvo sin variaciones significativas al adicionarle resina unik tack, pues la dureza de las distintas mezclas de PLA con 5, 10 y 15 phr de resina UT presentan valores entre 83 y 84 frente al valor de la dureza del PLA puro de 83.

Tabla IV. 2.3. Dureza Shore D, PLA con resina unik tack.

Mezclas	Medición Dureza Shore D
PLA	83 ± 0,6
PLA_UT_5	84 ± 1,0
PLA_UT_10	83 ± 1,2
PLA_UT_15	83 ± 1,0

Comparación de resultados

Respecto a la dureza, las mezclas de PLA con resina GR presentaron un comportamiento idéntico a las mezclas de PLA con resina UT, ya que ninguna de las resinas produjo un efecto de variación significativo en la dureza del PLA. Y más aún, los valores de dureza obtenidos en las mezclas de PLA y GR son semejantes a los valores de dureza obtenidos en las mezclas de PLA y UT, los cuales están entorno a los 83 y 84, frente al valor de dureza de 83 obtenido del PLA puro.

d) Ensayo de impacto (Péndulo Charpy)

En la Figura IV.2.12 se muestra la evaluación gráfica del valor de resistencia al impacto Charpy del PLA puro frente a los valores de resistencia al impacto Charpy de las mezclas de PLA con resina unik tack (UT). En dicha figura se puede observar como el valor de resistencia al impacto obtenido del PLA puro de $37,6 \text{ kJ/m}^2$, experimenta un incremento a valores de $40,7 \text{ kJ/m}^2$ al adicionar 5 phr de resina UT (aumento porcentual del 8,2 %).

Sin embargo, al adicionar un contenido mayor a los 5 phr de resina UT al PLA, esta resistencia al impacto se reduce en más de un 35 %. En la mezcla de PLA con 10 phr de resina UT la resistencia al impacto disminuye a valores de $23,2 \text{ kJ/m}^2$ (disminución porcentual del 38 %) y en la mezcla de PLA con 15 phr de resina UT la resistencia al impacto desciende a valores de $17,4 \text{ kJ/m}^2$ equivalente a una disminución del 53,7 %.

En la Tabla IV. 2.4 se puede observar las dimensiones de las probetas ensayadas, los valores de energía absorbida por estas al realizar los ensayos y los valores de resistencia al impacto.

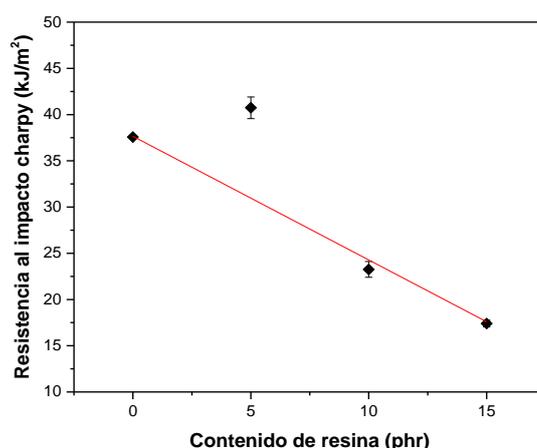


Figura IV. 2.12. Resistencia al impacto Charpy, PLA con resina unik tack.

Tabla IV. 2.4. Resumen de resultados ensayo de impacto Charpy, PLA con resina unik tack.

Mezclas	Muestra	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Energía absorbida (julios)	Resistencia al impacto charpy (kJ/m ²)	\bar{x} (Resistencia al impacto charpy) (kJ/m ²)
PLA	1	9,8	4,3	79,7	1,59	37,7	37,6 ± 0,1
	2	9,8	4,3	79,7	1,58	37,5	
	3	9,8	4,3	79,7	1,58	37,5	
PLA_UT_5	1	9,8	4,3	79,7	1,75	41,5	40,7 ± 1,2
	2	9,8	4,3	79,7	1,74	41,3	
	3	9,8	4,3	79,7	1,66	39,4	
PLA_UT_10	1	9,8	4,3	79,7	0,95	22,5	23,3 ± 0,9
	2	9,8	4,3	79,7	0,97	23,0	
	3	9,8	4,3	79,7	1,02	24,2	
PLA_UT_15	1	9,8	4,3	79,7	0,73	17,3	17,4 ± 0,4
	2	9,8	4,3	79,7	0,72	17,1	
	3	9,8	4,3	79,7	0,75	17,8	

e) **Ensayo análisis mecánico dinámico (DMA)**

La Figura IV. 2.13 (a y b), muestra la variación del módulo de almacenamiento (G'), y el factor de amortiguamiento ($\tan \delta$), en función de la temperatura para el PLA puro y el PLA con diferentes contenidos de resina unik tack (UT). El PLA por ser un polímero semicristalino, al inicio del ensayo G' presenta valores realmente altos, alrededor de 2 GPa. En el intervalo de transición vítrea, el módulo se reduce notablemente hasta valores entorno a los 55 MPa, y aproximadamente a los 109 °C el módulo de almacenamiento experimenta un aumento hasta valores de 60 MPa debido al proceso de cristalización en frío. Las muestras de PLA con UT presenta un comportamiento similar, donde algunas de las transiciones físicas se producen idénticas a la del PLA puro, pero a temperaturas más altas, con excepción de la T_m que permanece entre 170 y 172 °C.

El PLA con las distintas concentraciones de UT presentan al inicio del ensayo un G' similar al del PLA puro, 2 GPa, y empieza a disminuir debido a la transición vítrea unos 8 °C antes que el PLA puro en la mezcla de PLA con 5 phr de UT y unos 3 °C después en la mezcla con 15 phr de UT, hasta estabilizarse alrededor de 2 MPa. Posteriormente, entre 120 y 125 °C, G' vuelve a aumentar, debido también a la cristalización en frío de los materiales.

La temperatura asociada con la T_g fue determinada por el pico de $\tan \delta$, tal y como se puede apreciar en la Figura IV. 2.13 (b), donde la T_g presenta valores muy similares entre 65,8 y 66,6 °C.

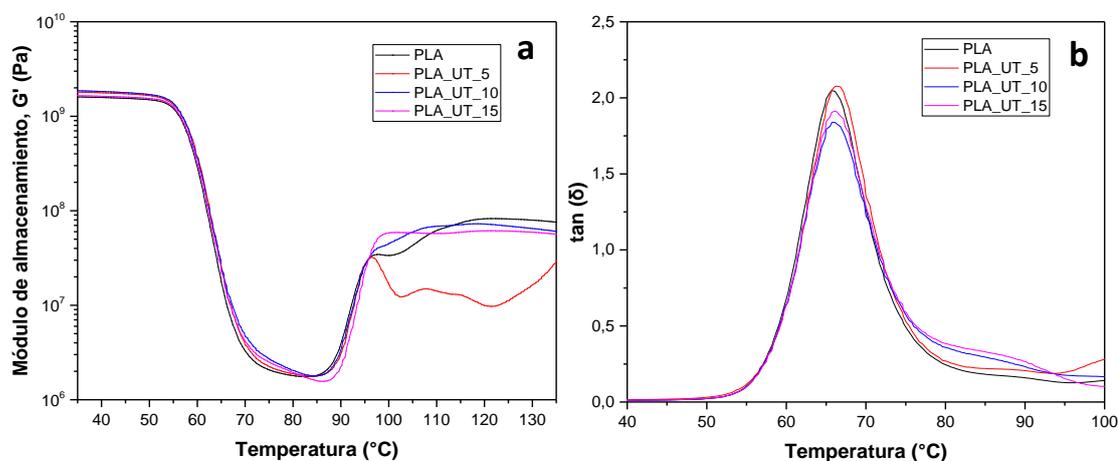


Figura IV. 2.13. Comparación de la variación del módulo de almacenamiento (G') (a) y el factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) (b), PLA con resina unik tack.

2.2 Caracterización térmica

a) Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El biopolímero semicristalino PLA presenta la T_g en el rango de 55 a 65 °C, su temperatura de cristalización en frío esta entre 80 y 110 °C y el proceso de fusión tiene lugar en el rango de 160 a 175 °C. Los valores obtenidos como resultados del ensayo DCS del PLA puro y mezclas de PLA con resina UT se muestran en la Tabla IV. 2.5, en ella se puede apreciar como la temperatura de transición vítrea (T_g) del PLA experimenta una leve disminución en el orden de los 8°C, aproximadamente, en la mezcla de PLA con 5 phr de UT, en tanto que la mezcla de PLA con 10 phr de UT presenta una T_g similar a la del PLA puro y la mezcla de PLA con 15 phr de UT presenta un aumento de la T_g a 62,6 °C frente a los 59,9 °C de T_g obtenida en al PLA puro, una diferencia aproximadamente de 3 °C.

La incorporación de 5 phr de resina UT produjo una disminución de la T_g a 52,1 °C (disminución porcentual del 13 %), sin embargo, al adicionar 10 phr de resina, la T_g disminuye a 59,4 °C, disminución despreciable, mientras que la adición de 15 phr de resina supuso un incremento de la T_g a valores de 62,6 °C (aumento porcentual del 4,5 %). De igual forma se observa un incremento considerable de la temperatura de cristalización en frío (T_{cc}), siendo el valor obtenido del PLA puro 109,7 °C, aumentando a 124,7 °C al añadir 5 phr de resina (aumento porcentual del 13,6 %) y en las mezclas de PLA con 10 y 15 phr de UT el aumento de la T_{cc} llega a valores entorno a los 123 °C (aumento porcentual del 12 %).

En cuanto a la temperatura de fusión (T_m), el PLA puro mostró la T_m a 172.0 °C, y al igual que en las mezclas de PLA con resina GR se observa un hombro en el pico de fusión a temperaturas más bajas. No obstante, tras la incorporación de resina UT no se observó una variación considerable en la T_m del PLA, ya que esta se mantiene en el rango de 170 a 172 °C, cambio aproximado de 2 °C en la muestra con 10 phr de UT, también se observa claramente un desdoblamiento del pico de fusión, denominadas T_{m1} y T_{m2} en la Tabla IV. 2.5, donde la T_{m1} tampoco presenta variación mayor a los 2 °C.

Además, el PLA puro presentó un X_c del 9,3 % el cual muestra una tendencia creciente hasta 22,5 % al añadir 10 phr de resina UT (lo cual supone una mejor reorganización y empaquetamiento de las cadenas del PLA creando mayor cantidad de zonas cristalinas), sin embargo, tras adicionar 15 phr de UT el valor decae a 6,5 % produciendo una mezcla más amorfa. La Figura IV. 2.14 muestra las curvas calorimétricas que describen el comportamiento de las muestras de PLA puro y mezclas de PLA con resina UT obtenidas del análisis DSC.

Tabla IV. 2.5. Propiedades térmicas obtenidas por DSC del segundo calentamiento realizado de las muestras de PLA con unik tack.

Mezclas	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (Jg ⁻¹)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (Jg ⁻¹)	X_c (%)
PLA	59,9	109,7	25,2	-	172,0	33,8	9,3
PLA_UT_5	52,1	124,7	26,8	168,6	172,0	35,6	10,0
PLA_UT_10	59,4	123,0	18,3	166,6	170,2	37,2	22,5
PLA_UT_15	62,6	123,1	30,2	166,9	170,9	35,4	6,5

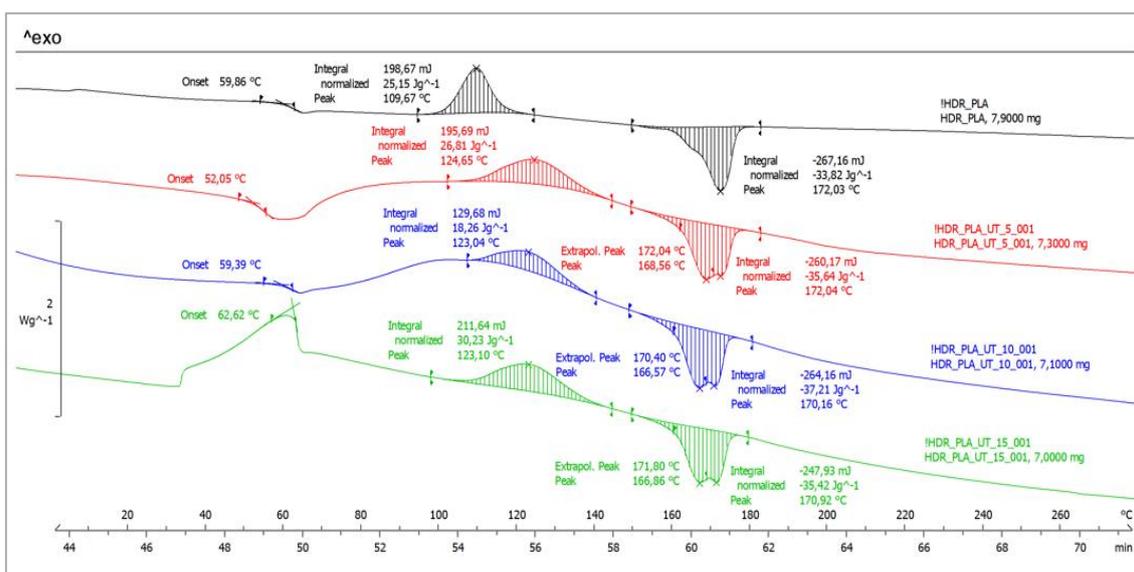


Figura IV. 2.14. Curvas DSC del 2^{do} calentamiento de las muestras de PLA UT.

b) Temperatura de reblandecimiento (VICAT)

De acuerdo con la evaluación grafica mostrada en la Figura IV. 2.15, la adición de resina unik tack (UT) al PLA no tuvo efectos significativos en su punto de reblandecimiento. Debido a que los valores de temperaturas obtenidos para las diferentes mezclas se mantienen entorno a los 57,5 °C, frente a los 57,9 °C de temperatura Vicat perteneciente al PLA puro. En la Tabla IV. 2.6 se resumen los datos obtenidos de los ensayos Vicat realizado.

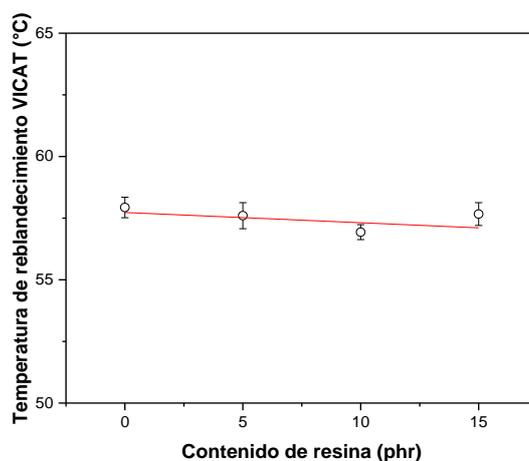


Figura IV. 2.15. Temperatura de reblandecimiento Vicat, PLA con resina unik tack.

Tabla IV. 2.6. Resumen de resultados ensayo Vicat, PLA con resina unik tack.

Mezclas	Muestra	T ^a VICAT (°C)	\bar{X} (T ^a VICAT) (°C)
PLA	1	57,6	57,9 ± 0,4
	2	57,8	
	3	58,4	
PLA_UT_5	1	57,8	57,6 ± 0,5
	2	57,0	
	3	58,0	
PLA_UT_10	1	57,0	56,9 ± 0,3
	2	56,6	
	3	57,2	
PLA_UT_15	1	58,2	57,7 ± 0,5
	2	57,4	
	3	57,4	

c) Temperatura de flexión bajo carga (HDT)

Los resultados presentados en la Figura IV. 2.16, obtenidos tras la realización de los ensayos HDT, muestran claramente una ligera variación de la temperatura de flexión bajo carga de las diferentes mezclas de PLA con 5, 10 y 15 phr de resina unik tack (UT). Sin embargo, esta variación no representa un cambio importante a considerar, pues la mayor diferencia entre sus valores es de solo de 1,1 °C, donde la temperatura HDT de las diferentes mezclas de PLA con resina UT están entorno a los 57,9 °C.

La temperatura HDT obtenida del PLA puro es de 58,6 °C ± 1,1, siendo esta la temperatura más alta obtenida en los ensayos y la temperatura más baja es de 57,7°C correspondiente a la mezcla de PLA con 5 phr de resina UT (disminución porcentual del 1,5 %). En la Tabla IV. 2.7 se muestran los valores de temperatura HDT obtenida para cada mezcla de PLA con los diferentes contenidos de resinas unik tack.

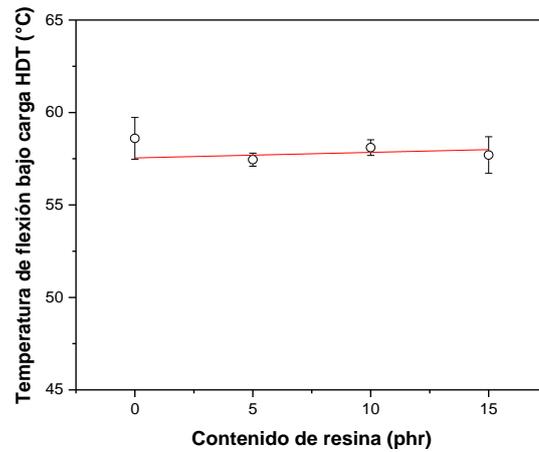


Figura IV. 2.16. Temperatura HDT, PLA con resina unik tack.

Tabla IV. 2.7. Resumen de resultados ensayo HDT, PLA con resina unik tack.

Mezclas	Muestra	HDT (°C)	\bar{X} HDT (°C)
PLA	1	57,8	58,6 ± 1,1
	2	59,4	
PLA_UT_5	1	57,2	57,5 ± 0,4
	2	57,7	
PLA_UT_10	1	57,8	58,1 ± 0,4
	2	58,4	
PLA_UT_15	1	58,4	57,7 ± 1,0
	2	57,0	

2.3 Caracterización morfológica

b) Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La Figura IV. 2.17 muestra las imágenes de las superficies de las muestras fracturadas por impacto correspondientes al PLA puro y a las mezclas de PLA con UT. En la Figura IV. 2.17 (a y b), es posible observar la fractura típica del PLA con superficie lisa debido a la baja deformación plástica sufrida, hecho que caracteriza al PLA por ser un polímero relativamente frágil. La mezcla de PLA UT 5 (Figura IV. 2.17, c y d), presenta una superficie con rugosidad similar a la del PLA puro y la formación de pequeños gránulos disperso en toda la superficie de la matriz del PLA, la fase dispersa formada es debido a la saturación de UT. Como en las muestras con 5 phr de UT ya se observa ligeramente que la UT satura, sería interesante realizar un estudio con menos cantidad de UT, por ejemplo 1 y 3 phr.

Además, al observar las micrografías de las muestras PLA UT 10 (Figura IV 2.17, e y f) y PLA UT 15 (Figura IV. 2.17 g y h) se puede apreciar como la fase dispersa aumenta en cantidad y tamaño, indicando una saturación de resina que actúa como concentrador de tensiones disminuyendo las propiedades mecánicas del PLA, tal y como se pudo observar en la caracterización mecánica, ya que las muestras con 10 y 15 phr de UT presentaban un comportamiento más frágil.

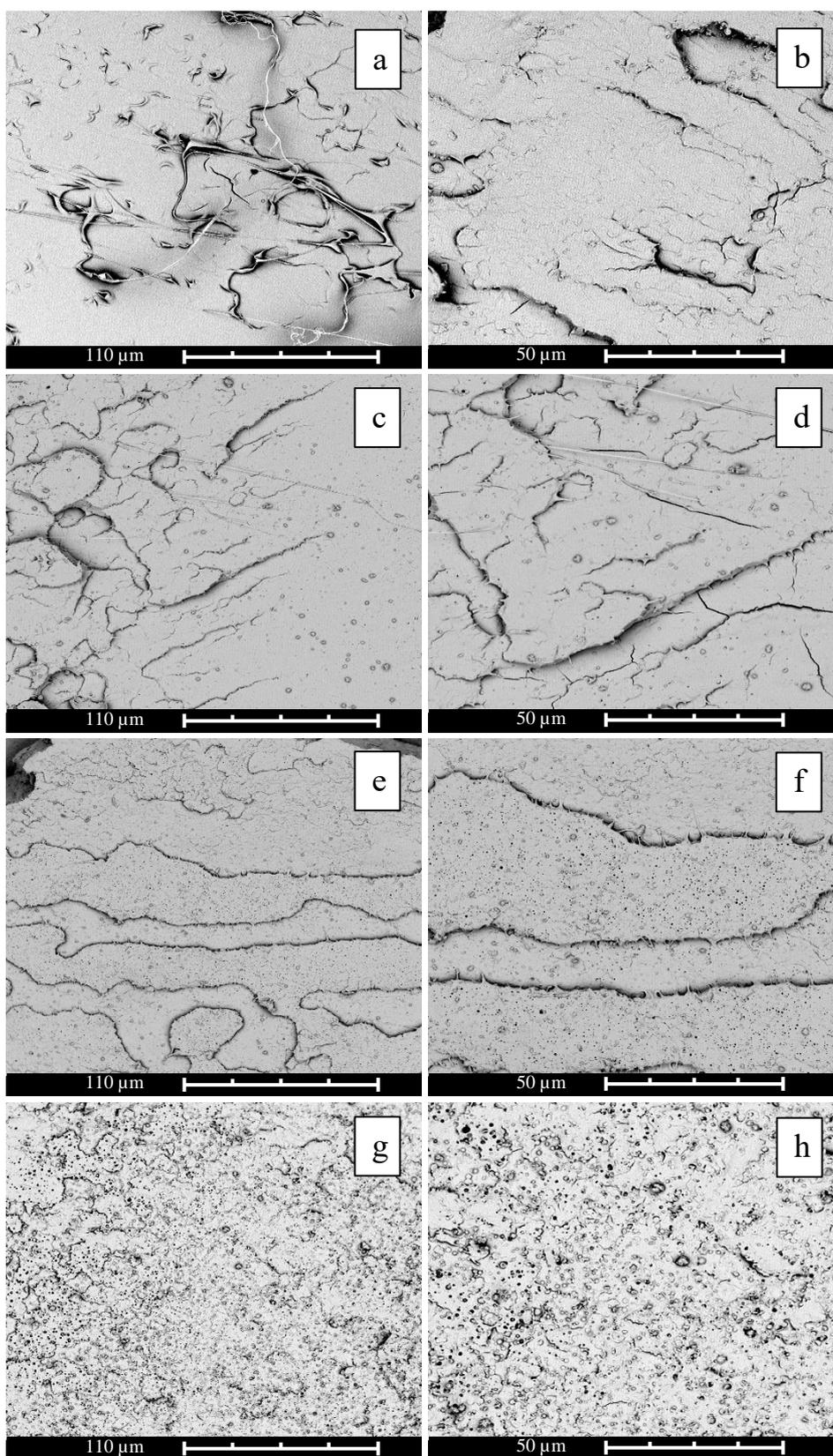


Figura IV. 2.17. Imágenes del microscopio electrónico de barrido (SEM) de las muestras de PLA y PLA con UT, (a y b) PLA puro a 1000x y 2000x; (c y d) PLA UT 5 a 1000x y 2000x; (e y f) PLA UT 10 a 1000 y 2000x; (g y h) PLA UT 15 a 1000x y 2000x.

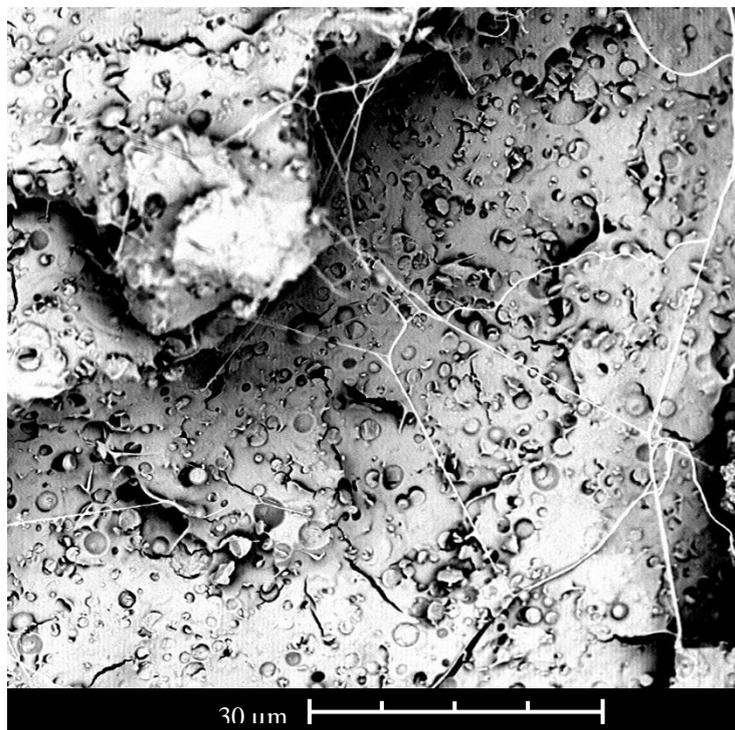


Figura IV. 2.18. Imagen del SEM, PLA UT 15 a 3200x.

2.4 Índice de fluidez

Con de fin comparar el valor de índice de fluidez del PLA puro con los valores de índice de fluidez de las mezclas de PLA con resina unik tack (UT), los valores se determinaron utilizando una temperatura de 190 °C con una carga nominal de 2,16 kg y un intervalo de corte 20 s, a partir de material triturado de las probetas inyectadas, con excepción del PLA puro para el cual se utilizó granza sin procesar.

La Tabla IV. 2.8 muestra los valores MFI de los materiales estudiados, donde se puede observar un valor MFI de 13 g/10 min para el PLA puro produciéndose un incremento de este a medida que aumenta la cantidad de resina UT adicionada.

Para la mezcla de PLA con 5 phr de resina UT el índice de fluidez llega a valores de 38 g/10 min (aumento porcentual del ~193 %), al adicionar 10 phr de resina UT el valor MFI se incrementa a los 44 g/10 min (aumento porcentual del ~ 239 %), hasta llegar a valores MFI de 49 g/10 min en la mezcla de PLA con 15 phr de resina UT (aumento porcentual del ~ 277 %).

Tabla IV. 2.8. Valores del índice de fluidez, PLA con resina unik tack.

Mezclas	Índice de fluidez (g/10 min)
PLA	13 ± 1
PLA_UT_5	38 ± 2
PLA_UT_10	44 ± 3
PLA_UT_15	49 ± 3

Comparación de resultados

Ambos derivados de colofonia, GR y UT, produjeron un aumento considerable en el valor del índice de fluidez del PLA. Sin embargo, la adición de resina GR al PLA condujo a un incremento del MFI en mayor proporción que la adición de resina UT. En la Figura IV. 2.19 se puede apreciar las diferencias en el incremento del valor del MFI de las mezclas de PLA con los distintos contenidos de resinas. Mientras la adición de 5 phr de resina UT produjo un incremento del MFI en un ~193 %, la adición de resina GR conllevó a un incremento del ~785 %, así hasta llegar a diferencia de porcentaje mayor al 800 % en la mezcla de PLA con 15 phr de resina.

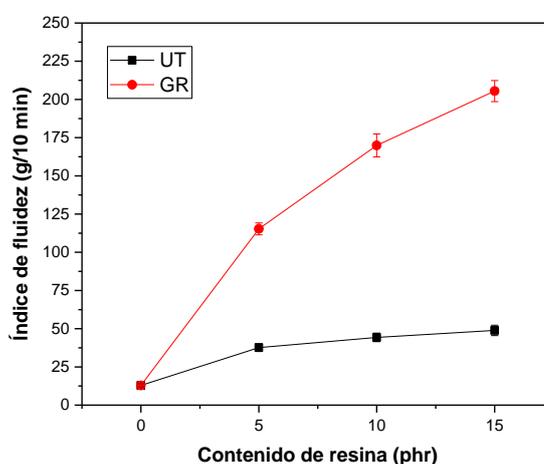


Figura IV. 2.19. Comparación gráfica del índice de fluidez del PLA GR y PLA UT.

2.5 Ensayos de color y ángulo de contacto

a) Color

La adición de resina unik tack (UT) al ácido poli láctico (PLA) produjo un color lechoso opaco en las muestras inyectadas, siendo más intenso el color en las probetas con mayor cantidad de resina, donde este color lechoso se va tornando más blanco a medida que aumenta la cantidad de resina, tal y como se puede apreciar en la Figura IV. 2.20 (d).

Recordando que los índices (L^* , a^* , b^*), se rigen por los siguientes criterios: L^* , $L^*=0$ rendimiento negro y $L^*=100$ indica blanco, su posición entre rojo y verde (a^* , valores negativos indican verde, mientras que valores positivos indican rojo) y su posición entre amarillo y azul (b^* , valores negativos indican azul y valores positivos indican amarillo).

Los datos numéricos obtenidos como resultado de los ensayos de colorimetría confirman el aumento del color blanco en las muestras de PLA con 15 phr de resina UT con relación al PLA puro, el cual muestra una apariencia más transparente. En la Tabla IV. 2.9 se observa un valor L^* del PLA puro de 38,3, un valor el valor L^* de la mezcla más blanca, de mayor tonalidad y de menor transparencia de 85,1 (PLA_UT_15) y un valor L^* de la mezcla más ligera de 68,4 (PLA_UT_5).

Tabla IV. 2.9. Resumen del índice de color, PLA con resina unik tack.

Mezclas	L^*	a^*	b^*
PLA	$38,3 \pm 0,3$	$-0,2 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,4$
PLA_UT_5	$68,4 \pm 0,6$	$-4,2 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,4$
PLA_UT_10	$85,1 \pm 0,7$	$-2,7 \pm 0,1$	$9,4 \pm 0,2$
PLA_UT_15	$85,1 \pm 0,7$	$-2,4 \pm 0,1$	$9,7 \pm 0,9$

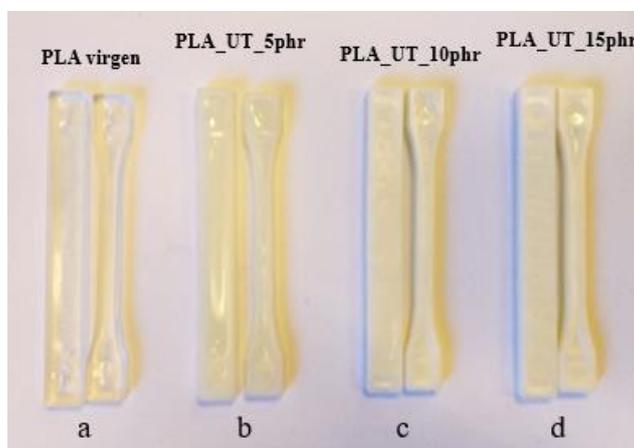


Figura IV. 2.20. Aspecto de las probetas de PLA con resina unik tack.

b) Ángulo de contacto

Tras la realización de los ensayos se observó que, en las muestras de PLA puro, el ángulo de contacto obtenido es de $77,2^\circ$. Sin embargo, la mezcla del PLA con resina UT condujo a un aumento de este ángulo de contacto a partir de los 10 phr de resina UT añadida, conllevando ello a un incremento de las propiedades hidrofóbicas del PLA. Los aumentos del ángulo de contacto se produjeron de $77,2^\circ$, correspondiente al PLA puro, a $87,2^\circ$ al adicionar 10 phr de resina UT (aumento porcentual del 12,9 %) y a $88,6^\circ$ al adicionar 15 phr de resina UT (aumento porcentual del 14,7 %), tal y como se puede observar en la Figura IV. 2.21. No obstante, en la mezcla de PLA con 5 phr de resina UT ocurre un ligero descenso del ángulo de contacto a $76,9^\circ$, prácticamente despreciable. En la Figura IV. 2.22 se puede apreciar la variación del ángulo de contacto en las diferentes mezclas de PLA con resina UT. Es importante mencionar que experiencias previas registran un ángulo de contacto de 76° para el PLA puro [52].

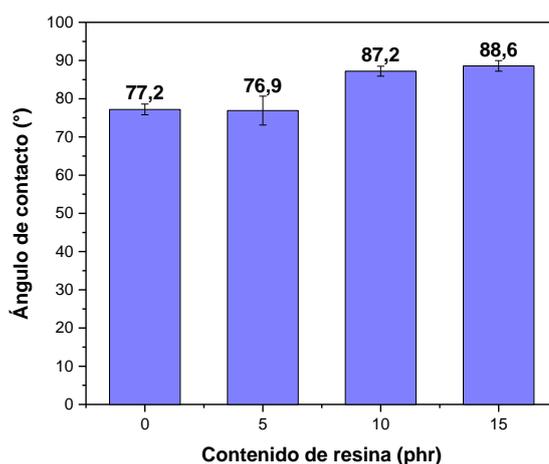


Figura IV. 2.21. Valores del ángulo de contacto, PLA con resina unik tack.

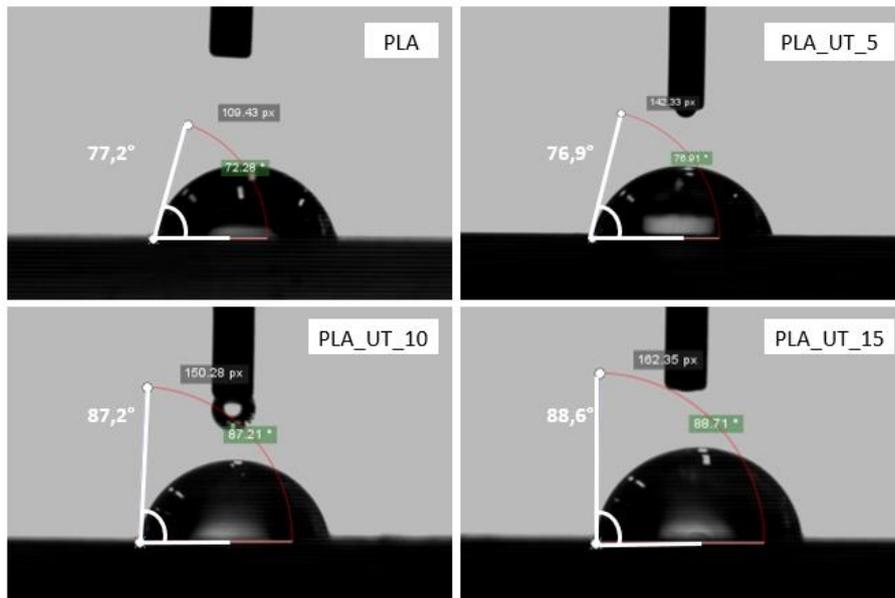


Figura IV. 2.22. Imágenes del ángulo de contacto, PLA con resina unik tack.

V. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo y teniendo en cuenta los objetivos planteados, se extraen las siguientes conclusiones:

- La adición de UT presentó una mejora de las propiedades dúctiles del PLA, específicamente en la mezcla con 5 phr, evidenciado por un aumento del alargamiento a la rotura y una disminución de la tensión de rotura y el módulo de Young, mientras que la adición de GR aumento las propiedades frágiles. Además, la adición de UT conllevo a una mejora de las propiedades hidrofóbicas del PLA, evidenciado por un aumento del ángulo de contacto en las muestras a partir de 10 phr de UT. Sin embargo, la adición de GR aumento las propiedades hidrofílicas del PLA.
- A través de las imágenes obtenidas por SEM, se observó que los derivados de pino estudiados, GR y UT, mostraron mejor afinidad con la matriz polimérica del PLA en las mezclas con bajo contenido de resina, presentando un mejor balance en las propiedades térmicas y mecánicas en contenidos de 5 phr.
- Tanto la adición de GR como de UT, produjeron un incremento considerable del índice de fluidez del PLA, siendo el incremento del MFI en mayor proporción tras la adición de GR.
- Al analizar las mezclas de PLA con GR por medio de DSC, se observó un descenso de la T_g hasta de 5°C y un descenso de la T_m hasta de 7°C , en la mezcla con 15 phr de GR. En cambio, las mezclas de PLA con UT conllevaron a un aumento considerable de la T_{cc} .
- La adición de los derivados de resina de pino provoca un cambio de apariencia en el PLA, la resina GR produce un amarillamiento en el PLA, siendo de color amarillo pálido y traslucidos las muestras con menor contenido de GR y tornándose de coloración amarilla opaca a medida que aumenta la cantidad de GR. Por otro lado, la resina UT modifica la apariencia del PLA dándole una coloración blanca y opaca (lechoso), siendo más intenso este efecto al aumentar el contenido de UT.
- Tras la adición de GR y UT al PLA la temperatura de reblandecimiento VICAT, la temperatura HDT y la dureza permanecen sin variación significativa.

VI. ESTUDIOS FUTURO

Línea futura

El desarrollo del presente estudio ha permitido evaluar el efecto de la incorporación de derivados de la resina de pino al PLA en contenidos de 5, 10 y 15 phr, obteniendo resultados interesantes en cuanto a propiedades mecánicas y térmicas en las formulaciones con 5 phr de resinas UT, de manera que el estudio de las propiedades del PLA mediante la incorporación de contenidos inferiores a 5 phr de resinas puede ser de gran interés técnico.

Además, podría ser empleado un agente plastificante con el objetivo de conferir ductilidad a las mezclas estudiadas, evaluar el efecto de incorporar contenidos menores a 5 phr de ambas resinas en una sola mezcla y evaluar el efecto de la incorporación de otros derivados de resina de pino.

VII. APÉNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I. 1.1. Formación de un polímero dependiendo del tipo de monómero.	15
Figura I. 1.2. Fórmula química del Etilvinilacetato (EVA).....	15
Figura I. 1.3. Reacción de nitración de la celulosa.....	16
Figura I. 1.4. Esquema de clasificación de los polímeros.	18
Figura I. 1.5. Clasificación de los polímeros según origen y biodegradabilidad.	20
Figura I. 1.6. Obtención directa y dimerizada del PLA [14].....	23
Figura I. 1.7. Componentes terpénicos Alfa y Beta pineno.....	29
Figura I. 1.8. Formula química de la colofonia.	30
Figura I. 1.9. Componentes de la colofonia.....	30
Figura I. 1.10. Esquema de la modificación de la colofonia.	31
Figura I. 1.11. Principales alcoholes utilizados para producir Rosin ester.....	32
Figura I. 1.12. Hidrogenación del ácido de colofonia con ácido acético.	33
Figura I. 1.13. Resina modificada con ácido pimárico y anhídrido maleico.	34
Figura I. 1.14. Aspecto de la resina Gum Rosin.....	34
Figura I. 1.15. Fórmula química de la Gum Rosin.	35
Figura I. 1.16. Aspecto de la resina Unik Tack.	35
Figura I. 2.1. Número de trabajos publicados sobre “natural rosin resin”.	37
Figura I. 2.2. Número de trabajos publicados sobre “poly lactic acid”.....	38
Figura I. 2.3. Número de trabajos publicados sobre “rosin resin”.....	38
Figura III. 2.1. Máquina Extrusora, Dupra S. L.	46
Figura III. 2.2. Máquina de inyección.	47
Figura III. 3.1. Máquinas de ensayo universal y mordazas de tracción.	48
Figura III. 3.2. Probeta normalizada tipo 1 BA.....	49
Figura III. 3.3. Máquinas de ensayo universal y herramienta de ensayo a flexión.	50
Figura III. 3.4. Esquema ensayo de flexión.....	50
Figura III. 3.5. Durómetro Shore, con punta D y A.	52
Figura III. 3.6. Equipo de impacto Charpy, Metrotec.	52
Figura III. 3.7. Esquema ensayo de impacto Charpy.	53
Figura III. 3.8. Reómetro oscilatorio AR G2.....	54
Figura III. 4.1. Equipo DSC METTLER TOLEDO.....	56
Figura III. 4.2. Célula porta muestra y referencia.	56
Figura III. 4.3. Equipo de medición VICAT, con penetrador de punta plana.	57
Figura III. 4.4. Equipo de medición HDT, con elemento de carga.	58
Figura III. 5.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	59
Figura III. 5.2. Sputter coater para metalizado de muestras.....	60
Figura III. 6.1. Plastómetro de extrusión METROTEC.	60
Figura III. 6.2. Goniómetro Easy Drop.	62
Figura III. 6.3. Esquema Ángulo de contacto.....	63
Figura III. 6.4. Espectrofotómetro.	64
Figura IV. 1.1. Curvas de tensión-deformación, PLA con resina gum rosin.	73

Figura IV. 1.2. Tensión de rotura a tracción, PLA con resina gum rosin.....	74
Figura IV. 1.3. Módulo de Young, PLA con resina gum rosin.	75
Figura IV. 1.4. Alargamiento a la rotura, PLA con resina gum rosin.	76
Figura IV. 1.5. Resistencia máxima a flexión, PLA con resina gum rosin.	77
Figura IV. 1.6. Módulo de flexión, PLA con resina gum riosin.....	78
Figura IV. 1.7. Resistencia al impacto Charpy, PLA con resina gum rosin.....	80
Figura IV. 1.8. Comparación de la variación del módulo de almacenamiento (G') (a) y el factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) (b), PLA con resina gum rosin.....	81
Figura IV. 1.9. Curvas DSC del 2 ^{do} calentamiento de las muestras de PLA GR.	84
Figura IV. 1.10. Temperatura de reblandecimiento Vicat, PLA con resina gum rosin..	85
Figura IV. 1.11. Temperatura HDT, PLA con resina gum rosin.	86
Figura IV. 1.12. Imágenes del microscopio electrónico de barrido (SEM) de las muestras de PLA y PLA con GR, (a y b) PLA puro a 1000x y 2000x; (c y d) PLA GR 5 a 1000x y 2000x; (e y f) PLA GR 10 a 1000 y 2000x; (g y h) PLA GR 15 a 1000x y 2000x.....	88
Figura IV. 1.13. Aspecto de las probetas de PLA con resina gum rosin.....	91
Figura IV. 1.14. Valores del ángulo de contacto, PLA con resina gum rosin.	91
Figura IV. 1.15. Imágenes del ángulo de contacto, PLA con resina gum rosin.	92
Figura IV. 2.1. Curvas de tensión-deformación, PLA con resina unik tack.....	93
Figura IV. 2.2. Tensión de rotura a tracción, PLA con resina unik tack.	94
Figura IV. 2.3. Módulo de Young, PLA con resina unik tack.....	95
Figura IV. 2.4. Alargamiento a la rotura, PLA con resina unik tack.....	95
Figura IV. 2.5. Comparación gráfica de la tensión de rotura del PLA GR y PLA UT.	96
Figura IV. 2.6. Comparación gráfica del módulo a tracción del PLA GR y PLA UT. ..	97
Figura IV. 2.7. Comparación gráfica del alargamiento a la rotura del PLA GR y PLA UT.	97
Figura IV. 2.8. Resistencia máxima a flexión, PLA con resina unik tack.....	99
Figura IV. 2.9. Módulo de flexión, PLA con resina unik tack.	99
Figura IV. 2.10. Comparación gráfica de resistencia máxima a flexión del PLA GR y PLA UT.....	100
Figura IV. 2.11. Comparación gráfica del módulo a flexión del PLA GR y PLA UT.	101
Figura IV. 2.12. Resistencia al impacto Charpy, PLA con resina unik tack.	102
Figura IV. 2.13. Comparación de la variación del módulo de almacenamiento (G') (a) y el factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) (b), PLA con resina unik tack.	104
Figura IV. 2.14. Curvas DSC del 2 ^{do} calentamiento de las muestras de PLA UT.	106
Figura IV. 2.15. Temperatura de reblandecimiento Vicat, PLA con resina unik tack.	106
Figura IV. 2.16. Temperatura HDT, PLA con resina unik tack.	108
Figura IV. 2.17. Imágenes del microscopio electrónico de barrido (SEM) de las muestras de PLA y PLA con UT, (a y b) PLA puro a 1000x y 2000x; (c y d) PLA UT 5 a 1000x y 2000x; (e y f) PLA UT 10 a 1000 y 2000x; (g y h) PLA UT 15 a 1000x y 2000x.	110
Figura IV. 2.18. Imagen del SEM, PLA UT 15 a 3200x.....	111
Figura IV. 2.19. Comparación gráfica del índice de fluidez del PLA GR y PLA UT.	112
Figura IV. 2.20. Aspecto de las probetas de PLA con resina unik tack.	113

Figura IV. 2.21. Valores del ángulo de contacto, PLA con resina unik tack. 114
Figura IV. 2.22. Imágenes del ángulo de contacto, PLA con resina unik tack. 115

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. 1.1. Ventajas e inconvenientes de los plásticos.....	17
Tabla III. 2.1. Mezclas y cantidad de materiales empleados.....	45
Tabla III. 2.2. Parámetros del proceso de extrusión.....	46
Tabla III. 2.3. Parámetros del proceso de inyección.....	47
Tabla III. 2.4. Especificaciones generales, Máquina de inyección.....	47
Tabla III. 3.1. Especificaciones generales, Durómetro.....	51
Tabla III. 4.1. Especificaciones generales, Equipo DSC.....	55
Tabla III. 5.1. Especificaciones generales, Equipo SEM.....	59
Tabla IV. 1.1. Resumen de resultados ensayo de tracción, PLA con resina gum rosin.	74
Tabla IV. 1.2. Resumen de resultados ensayo de flexión, PLA con resina gum rosin...	76
Tabla IV. 1.3. Dureza Shore D, PLA con resina gum rosin.....	78
Tabla IV. 1.4. Resumen de resultados ensayo de impacto Charpy, PLA con resina gum rosin.....	80
Tabla IV. 1.5. Propiedades térmicas obtenidas por DSC del segundo calentamiento realizado, de las muestras de PLA con gum rosin.....	82
Tabla IV. 1.6. Resumen de resultados ensayo Vicat, PLA con resina gum rosin.....	85
Tabla IV. 1.7. Resumen de ensayos HDT, PLA con resina gum rosin.....	86
Tabla IV. 1.8. Valores del índice de fluidez, PLA con resina gum rosin.....	89
Tabla IV. 1.9. Resumen del índice de color, PLA con resina gum rosin.....	90
Tabla IV. 2.1. Resumen de resultados ensayos de tracción, PLA con resina unik tack.	93
Tabla IV. 2.2. Resumen de resultados ensayos de flexión, PLA con resina unik tack...	98
Tabla IV. 2.3. Dureza Shore D, PLA con resina unik tack.....	101
Tabla IV. 2.4. Resumen de resultados ensayo de impacto Charpy, PLA con resina unik tack.....	103
Tabla IV. 2.5. Propiedades térmicas obtenidas por DSC del segundo calentamiento realizado de las muestras de PLA con unik tack.....	105
Tabla IV. 2.6. Resumen de resultados ensayo Vicat, PLA con resina unik tack.....	107
Tabla IV. 2.7. Resumen de resultados ensayo HDT, PLA con resina unik tack.....	108
Tabla IV. 2.8. Valores del índice de fluidez, PLA con resina unik tack.....	112
Tabla IV. 2.9. Resumen del índice de color, PLA con resina unik tack.....	113

