

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
ESCUELA POLITÈCNICA SUPERIOR DE ALCOI



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

CAMPUS D'ALCOI

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA,
PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN DE
MATERIALES**

“Desarrollo y optimización de mezclas binarias de alto contenido renovable derivadas de bio-polietileno tereftalato (bioPET) y bio-poliamida 10,10 (bioPA1010)”

Autor:

María Jordá Reolid

Dirigido por:

Dr. Rafael Antonio Balart Gimeno

Ing. Luís Jesús Quiles Carrillo

Septiembre 2019

RESUMEN.

“Desarrollo y optimización de mezclas binarias de alto contenido renovable derivadas de bio-polietilén tereftalato (bioPET) y bio-poliamida 10,10 (bioPA1010)”

En este trabajo se estudia el comportamiento de diferentes mezclas binarias compuestas por bioPET y bioPA, con el objetivo de optimizar un material con un alto contenido renovable. Para ello, tras procesar estas mezclas se caracterizan con ensayos mecánicos (tracción, impacto Charpy y dureza Shore D), caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM), ensayos térmicos (índice de fluidez, calorimetría diferencial de barrido-DSC y análisis termogravimétrico-TGA) y por último ensayos termo-mecánicos (TMA) y análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA). Como una posible mejora a estas mezclas se estudia la compatibilidad con los mismos ensayos con el objetivo de mejorar las propiedades de las mezclas binarias. Por otro lado, como el bioPET es un material cuya cristalinidad es muy sensible a la velocidad de enfriamiento se le realiza un tratamiento de recristalización conocido como recocido o “*annealing*”, estudiando sus propiedades tras el tratamiento, mediante ensayos mecánicos (tracción, impacto Charpy y dureza Shore D), térmicos (DSC) y termo-mecánicos (DMTA).

SUMMARY.

“Development and optimization of binary mixtures of high renewable content derived from bio-polyethylene terephthalate (bioPET) and bio-polyamide 10.10 (bioPA1010)”

In this work we study the behaviour of different binary blends composed of bioPET and bioPA, with the objective of optimizing a material with a high renewable content. For this purpose, after processing these blends, they are characterized by mechanical tests (tensile tests, Charpy impact and Shore D hardness), morphological characterization by field emission scanning electron microscopy (FESEM), thermal tests (melt flow index, differential scanning calorimetry-DSC and thermogravimetry-TGA) and finally thermo-mechanical tests (TMA) and dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA). A possible improvement to these blends, the compatibility with the same tests is studied in order to improve the properties of the binary blends. On the other hand, since the bioPET crystallinity is very sensitive to the cooling process, a recrystallization treatment known as annealing is carried out, studying its properties after the treatment, by means of new mechanical tests (tensile tests, Charpy impact and Shore D hardness), thermal tests (DSC) and thermo-mechanical tests (DMTA).

RESUM.

“Desenvolupament i optimització de mescles binàries d’alt contingut renovable derivades de bio-polietilè tereftalat (bioPET) i bio-poliàmida 10,10 (bioPA1010)”

En aquest treball s’estudia el comportament de diferents mescles binàries compostes per bioPET i bioPA, amb l’objectiu d’optimitzar un material amb un alt contingut renovable. Per això, després de processar aquestes mescles es caracteritzen amb assajos mecànics (tracció, impacte Charpy i duresa Shore D), caracterització morfològica mitjançant microscòpia electrònica d’escombratge amb emissió de camp (FESEM), assajos tèrmics (índex de fluïdesa, calorimetria diferencial d’escombratge-DSC i termogravimetria-TGA) i finalment assajos termo-mecànics (TMA) i anàlisis tèrmica mecànica-dinàmica (DMTA). Com una possible millora en aquestes mescles s’estudia la compatibilitat fent ús dels mateixos assajos amb l’objectiu de millorar les propietats de les mescles binàries. D'altra banda, com el bioPET ofereix una cristallinitat molt sensible a la velocitat de refredament se li realitza un tractament de recristal·lització conegut com recuit o “*annealing*”, estudiant les seves propietats després del tractament, mitjançant de nou, assajos mecànics (tracció, impacte Charpy i duresa Shore D), tèrmics (DSC) i termo-mecànics (DMTA).

Tabla de Contenidos

| | |
|--|-----------|
| RESUMEN..... | 3 |
| SUMMARY..... | 5 |
| RESUM..... | 7 |
| ABREVIATURAS..... | 11 |
| LISTADO DE FIGURAS | 13 |
| LISTADO DE TABLAS..... | 17 |
| I. INTRODUCCIÓN | 19 |
| I.1. Problemática medioambiental de los polímeros. | 21 |
| I.2. Alternativas renovables..... | 23 |
| I.3. Mezclas de polímeros. | 24 |
| I.3.1. Bio-Polietileno tereftalato (bioPET). | 25 |
| I.3.2. Bio-poliamida 10,10 (bioPA10,10)..... | 26 |
| I.3.3. Uso de compatibilizantes..... | 27 |
| I. 4. Tratamiento térmico de recocido o “ <i>Annealing</i> ” | 28 |
| II. OBJETIVOS..... | 29 |
| II.1. OBJETIVO GENERAL..... | 31 |
| II.2. OBJETIVOS PARTICULARES..... | 31 |
| III. EXPERIMENTAL | 33 |
| III.1. MATERIALES..... | 35 |
| III.2. PROCESOS DE FABRICACIÓN..... | 38 |
| III.3. TÉCNICAS Y ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN. | 43 |
| III.3.1. Caracterización mecánica..... | 43 |

| | |
|--|----|
| <i>Ensayo de Tracción</i> | 43 |
| <i>Ensayo dureza</i> | 44 |
| <i>Ensayo de impacto Charpy</i> | 45 |
| III.3.2. Caracterización morfológica..... | 46 |
| III.3.3. Caracterización térmica..... | 48 |
| <i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i> | 48 |
| <i>Termogravimetría (TGA)</i> | 49 |
| <i>Índice de fluidez</i> | 49 |
| III.3.4. Caracterización termo-mecánica..... | 50 |
| <i>Ensayo térmico dinámico-mecánico (DMTA)</i> | 50 |
| <i>Ensayo termo-mecánico (TMA)</i> | 51 |

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN53

| | |
|---|----|
| IV.1. Propiedades mecánicas de mezclas binarias bioPET/bioPA..... | 55 |
| IV.2. Caracterización de la morfología de las mezclas de bioPET/bioPA. | 62 |
| IV.3. Propiedades térmicas de las mezclas bioPET/bioPA..... | 66 |
| IV.4. Comportamiento termo-mecánico de mezclas bioPET/bioPA.. | 75 |
| IV.5. Efecto del tratamiento térmico de recocido (“annealing”) en el comportamiento de las mezclas de bioPET/bioPA..... | 81 |

V. CONCLUSIONES93

| | |
|------------------------|----|
| V.1. Conclusiones..... | 95 |
|------------------------|----|

REFERENCIAS.99

ABREVIATURAS

| | |
|-----------------|--|
| BioPA | Bio-poliamida |
| BioPET | Bio-polietiléntereftalato |
| DMTA | Análisis termo-mecánico dinámico |
| DSC | Calorimetría diferencial de barrido |
| ΔH_{cc} | Entalpía de cristalización en frío (J/g) |
| ΔH_m | Entalpía de fusión (J/g) |
| E'' | Módulo de pérdidas (MPa o GPa) |
| E' | Módulo de almacenamiento (MPa o GPa) |
| E_t | Módulo de Young o módulo de tracción (MPa o GPa) |
| ϵ_b | Alargamiento a la rotura |
| FESEM | Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo |
| MFI | Índice de fluidez |
| PSGMA | Copolímero aleatorio de estireno y glicidil metacrilato |
| phr | Del inglés, " <i>per hundred ressin</i> ", o gramos de aditivo añadidos a 100 gramos de resina |
| rpm | Revoluciones por minuto |
| σ_b | Tensión de rotura (MPa) |
| T_c | Temperatura de cristalización (°C) |
| T_g | Temperatura de transición vítrea (°C) |

| | |
|-------------|---|
| TGA | Termogravimetría o análisis termogravimétrico |
| T_m | Temperatura de fusión (°C) |
| TMA | Análisis termo-mecánico |
| $\% \chi_c$ | Grado de cristalinidad (%) |

LISTADO DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Impacto medioambiental de los plásticos sobre especies marinas. Tortuga enlazada por envase plástico. | 22 |
| Figura 2. Gráfico clasificación polímeros según su componente "bio" | 24 |
| Figura 3. Proceso de síntesis de obtención de bioPET. | 26 |
| Figura 4. Representación esquemática de la estructura de los polímeros base empleados para la fabricación de las mezclas y del agente compatibilizante. | 36 |
| Figura 5. a) Fotografía de la extrusora de doble husillo co-rotante empleada para las mezclas iniciales de bioPET y bioPA con diferentes agentes compatibilizantes, b) Detalle del flujo de los materiales extruidos a través de la boquilla. | 38 |
| Figura 6. Fotografía del molino triturador para la obtención de granza después del proceso de mezclado mediante extrusión, b) Detalle de la obtención de la granza de los materiales después del proceso de molienda o granceado. | 39 |
| Figura 7. Fotografía de la máquina de inyección Meteor 270/75 de Mateu& Solé empleada en la fabricación de probetas normalizadas para la caracterización de las mezclas desarrolladas. | 39 |
| Figura 8. Fotografía de las probetas inyectadas (probetas para ensayo de tracción) correspondientes a a) PET100, b) PET90, c) PET80, d) PET70, e) PET70Xibond1, f) PET70Xibond3 y f) PET70Xibond5. | 40 |
| Figura 9. Proceso de "annealing" o recocido. a) Modelo estufa ArgoLAB. b) Disposición probetas en el tratamiento de recocido. | 41 |
| Figura 10. Fotografía de las probetas obtenidas tras el tratamiento de recocido. a) PET100_a, b) PET70_a y c) PET70Xibond5_a (el término _a indica que las muestras están recocidas o "annealed"). | 41 |
| Figura 11. Fotografía del equipo universal de ensayos ELIB-50 de Ibertest, para la caracterización a tracción de las mezclas desarrolladas. | 43 |
| Figura 12. Fotografía del durómetro 673-D de J. Bot Instruments empleado en la caracterización de la dureza de los materiales desarrollados. | 44 |
| Figura 13. Fotografía del equipo Impacto Charpy de Metrotec con maza de 6 J empleado en la caracterización frente a impacto de los materiales desarrollados. | 45 |

| | |
|---|----|
| Figura 14. Fotografía del equipo recubridor o “sputter-coater” SC7620 Quorum Technologies empleado para depositar una fina capa conductora sobre la superficie de fractura de los materiales desarrollados..... | 47 |
| Figura 15. Fotografía del microscopio electrónico de barrido con emisión de campo de Oxford Instruments empleado en la caracterización de la morfología de las superficies de fractura de los materiales desarrollados. | 47 |
| Figura 16. Fotografía del equipo DSC Q-200 de TA Instruments y prensa de preparación y cierre de crisoles empleados en la caracterización de las transiciones térmicas de los materiales desarrollados..... | 48 |
| Figura 17. Fotografía del equipo TGA de Mettler Toledo empleado para el estudio termogravimétrico de los materiales desarrollados..... | 49 |
| Figura 18. Fotografía del equipo índice de fluidez de Metrotec empleado en la caracterización del MGFI de los materiales desarrollados..... | 50 |
| Figura 19. Fotografía del reómetro oscilatorio AR-G2 con cámara y mordazas para trabajar con muestras sólidas y llevar a cabo la caracterización térmico-mecánico-dinámica de los materiales desarrollados. | 51 |
| Figura 20. Fotografía del termoanalizador TMA Q-400 para la obtención de coeficiente de expansión térmica lineal (CLTE) de los materiales desarrollados. | 52 |
| Figura 21. Gráfico de barras correspondiente a la variación de las propiedades mecánicas a tracción en función de a) el contenido en % en peso de bioPA en las mezclas bioPET/bioPA y b) el contenido de compatibilizante Xibond™ 920 en la mezcla bioPET/bioPA con un 30 % en peso de bioPA..... | 58 |
| Figura 22. Gráfico de barras correspondiente a la variación de las propiedades de dureza Shore D en función de a) el contenido en % en peso de bioPA en las mezclas bioPET/bioPA y b) el contenido de compatibilizante Xibond™ 920 en la mezcla bioPET/bioPA con un 30 % en peso de bioPA. | 60 |
| Figura 23. Gráfico de barras correspondiente a la variación de la energía de impacto Charpy en función de a) el contenido en % en peso de bioPA en las mezclas bioPET/bioPA y b) el contenido de compatibilizante Xibond™ 920 en la mezcla bioPET/bioPA con un 30 % en peso de bioPA. | 61 |
| Figura 24. Imágenes FESEM (1000x) de las morfologías de las superficies de fractura por impacto correspondientes a a) PET100, b) PET90, c) PET80 y d) PET70. | 63 |

| | |
|---|--|
| Figura 25. Imágenes FESEM (1000x) de las morfologías de las superficies de fractura por impacto correspondientes a la mezcla bioPET/bioPA con un 30% en peso de bioPA con diferentes contenidos en compatibilizante Xibond™ 920, a) 1 phr, b) 3 phr y c) 5 phr. .64 | |
| Figura 26. Imágenes FESEM (10.000x) de las morfologías de la mezcla bioPET/bioPA con un 30% de bioPA a) sin compatibilizante. b) con 3 phr compatibilizante (Xibond™ 920).....65 | |
| Figura 27. Termogramas DSC correspondientes las mezclas de bioPET/bioPA en función de a) el contenido en % en peso de bioPA en las mezclas bioPET/bioPA y b) el contenido de compatibilizante Xibond™ 920 en la mezcla bioPET/bioPA con un 30 % en peso de bioPA69 | |
| Figura 29. Graficas correspondientes a los resultados obtenidos mediante caracterización DMTA en mezclas de bioPET/bioPA con un 30% en peso de bioPA y diferentes cantidades de compatibilizante Xibond™ 920 a) Modulo almacenamiento E' y b) factor de amortiguamiento.....78 | |
| Figura 30. Gráficos TMA (variación dimensional vs temperatura) correspondientes a a) mezclas de bioPET/bioPA con diferentes contenidos de bioPA y b) mezcla de bioPET/bioPA con un 30% en peso de bioPA con diferentes contenidos de agente compatibilizante, Xibond™ 920.....79 | |
| Figura 31. Gráficas correspondientes a los resultados obtenidos mediante caracterización DMTA de bioPET sometido a diferentes tiempos de recocido isotérmico a 110 °C a) Módulo almacenamiento E' y b) factor de amortiguamiento.82 | |
| Figura 32. Variación de las propiedades mecánicas a tracción de bioPET, bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) y bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) con 5 phr de compatibilizante Xibond™ 920, sin y con tratamiento de recocido (“annealing”) a 110 °C durante 60 min.....85 | |
| Figura 33. Variación de las propiedades mecánicas a impacto (Charpy) de bioPET, bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) y bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) con 5 phr de compatibilizante Xibond™ 920, sin y con tratamiento de recocido (“annealing”) a 110 °C durante 60 min.....86 | |
| Figura 34. Termogramas DSC correspondientes a bioPET, bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) y bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) con 5 phr de compatibilizante Xibond™ 920, sin y con tratamiento de recocido (“annealing”) a 110 °C durante 60 min.87 | |

Figura 35. Termogramas DSC correspondientes a bioPET, bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) y bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) con 5 phr de compatibilizante Xibond™ 920, sin y con tratamiento de recocido (“*annealing*”) a 110 °C durante 60 min, a) Módulo de almacenamiento, E' b) factor de pérdidas (tan δ).....89

LISTADO DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Composición y codificación de las mezclas binarias de bioPET y bioPA con agente compatibilizante. Se muestra, además, en la última columna el contenido renovable teórico de cada una de las formulaciones. | 37 |
| Tabla 2. Resumen de las propiedades mecánicas de las mezclas de bioPET/bioPA obtenidas mediante ensayos de tracción (tensión de rotura- σ_b ; módulo de tracción o de Young- E_t y alargamiento en la fluencia o rotura- ϵ_y), ensayo de dureza y ensayo de impacto Charpy..... | 55 |
| Tabla 3. Resumen de las propiedades térmicas de las mezclas de bioPET/bioPA obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido, DSC..... | 66 |
| Tabla 4. Resumen de las propiedades de degradación de las mezclas de bioPET/bioPA obtenidas mediante análisis termogravimétrico, TGA..... | 72 |
| Tabla 5. Valores del índice de fluidez (MFI) de las mezclas de bioPET/bioPA sin compatibilizar y compatibilizadas con diferentes cantidades de Xibond™ 920. | 73 |
| Tabla 6. Coeficientes de dilatación térmica (CLTE) de mezclas de bioPET/bioPA sin compatibilizar y con diferentes contenidos de compatibilizante antes y después de la transición vítrea, obtenidos mediante análisis termomecánico (TMA). | 80 |
| Tabla 7. Resumen del efecto del recocido o “ <i>annealing</i> ” en las propiedades mecánicas de bioPET, mezcla de bioPET/bioPA con un 30% en peso de bioPA y la misma mezcla con un contenido de compatibilizante Xibond™ 920 de 5 phr. Se muestran las propiedades obtenidas en los ensayos de tracción, dureza e impacto. | 84 |
| Tabla 8. Resumen de las propiedades térmicas de bioPET, bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) y bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) con 5 phr de compatibilizante Xibond™ 920, sin y con tratamiento de recocido (“ <i>annealing</i> ”) a 110 °C durante 60 min, obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido - DSC. | 88 |
| Tabla 9. Efecto del tratamiento térmico de recocido (“ <i>annealing</i> ”) sobre el coeficiente de dilatación térmico lineal (CLTE) correspondiente a bioPET, bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) y bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) con 5 phr de compatibilizante Xibond™ 920, sin y con tratamiento de recocido (“ <i>annealing</i> ”) a 110 °C durante 60 min, obtenido mediante análisis termomecánico..... | 92 |

I. INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

I. Introducción

I.1. Problemática medioambiental de los polímeros.

Los inicios de la utilización de los polímeros se remontan a épocas egipcias donde ya se usaban algunas resinas de origen natural para la fabricación de utensilios cotidianos. Posteriormente a partir del siglo XIX, se descubrieron polímeros como el caucho, la caseína, la ebonita o el celuloide. Pero no fue hasta finales del siglo XX cuando se obtuvo el primer plástico sintético: la baquelita. A partir de este momento el uso de los polímeros sintéticos fue creciendo, al igual que se fueron desarrollando diferentes rutas químicas para la síntesis de diferentes polímeros sintéticos, y diferentes técnicas de procesado de los polímeros. De modo, que poco a poco el uso de polímeros se fue haciendo más extensivo, tanto como para aplicaciones más técnicas, de modo que empresas como Bayer o Dupont patentaran la gran parte de polímeros que conocemos en la actualidad [1].

Estos polímeros tienen grandes ventajas (bajo costo, fácil maleabilidad, fácil procesado, buenas propiedades Mecánicas, etc.) [2], respecto los materiales metálicos y cerámicos, provocando así, que tengan su propio lugar en la fabricación de determinados productos. Este uso tan generalizado y una gestión inadecuada de los residuos provocados, cuando los productos plásticos alcanzan el final de su vida útil, provocan un gran impacto medioambiental [3]; con ello se crean graves problemáticas en la fauna y en la flora de todo el planeta, especialmente en la fauna y flora marina, debido a que el residuo plástico, que no se gestiona adecuadamente acaba en las aguas, llegando a ríos y mares, provocando grandes problemas a diferentes especies como pueden ser tortugas, aves marinas, mamíferos o incluso el plancton o fitoplancton. Muchos de estos residuos plásticos son confundidos muchas veces por alimentos y son ingeridos por los mismos seres vivos causándoles graves problemas e imposibilitando la alimentación o respiración, ya que en muchas ocasiones también quedan atrapados en restos de embalajes o en tejidos poliméricos. No solo esto, por otro lado, los polímeros convencionales no son biodegradables y se necesita un gran aporte de energía para romper las cadenas poliméricas y convertirse en elementos elementales, como el CO₂ o

I. Introducción

el metano, pero como permanecen mucho tiempo en el mar la energía solar y las propiedades corrosivas del agua salada provocan cierta degradación en los polímeros provocando cadenas de polímeros más pequeñas (microplásticos) y de tamaños incluso nanoscópicos (nanoplásticos), pero, a pesar de su invisibilidad se encuentran en presentes y alteran los organismos vivos, al igual que sus cadenas tróficas y alimentarias, provocando también que acaben en nuestra cadena alimentaria [4-7].



Figura 1. Impacto medioambiental de los plásticos sobre especies marinas. Tortuga enlazada por envase plástico.

Por otro lado, gran parte de los polímeros convencionalmente usados provienen del petróleo, que como ya es bien conocido, se trata de una fuente natural no renovable, ya que el tiempo de obtención de petróleo a partir de materia orgánica es muy elevado comparado con los tiempos de explotación y uso de las diferentes fuentes de petróleo en el planeta, por lo que no se puede hacer un uso de manera descontrolada y sin límite, de los polímeros provenientes del petróleo [8].

Dejar de usar los polímeros no es la mejor alternativa, ya que desempeñan un gran papel en diferentes sectores de la industria y esto provocaría el aumento de costes de muchos productos, y en algunos casos no sería posible su fabricación. No obstante, es un problema real al que hay que poner soluciones para evitar futuros problemas medioambientales de gran gravedad.

I. Introducción

I.2. Alternativas renovables.

Debido a la problemática explicada en el apartado anterior, se deben estudiar las alternativas para evitar esta problemática.

En primer lugar, no hay que dejar de lado la gestión de los residuos plásticos e implementar el reciclaje de un producto en las tareas de diseño de este, ya que el final de la vida útil del producto, será muy diferente en función de las funcionalidades de cada producto durante su uso. Además, si se tiene en cuenta esta etapa dentro de la vida del producto se podrá elegir el mínimo número de polímeros diferentes para así facilitar la separación de estos en el proceso de reciclaje, al igual que realizar un correcto etiquetado en cada pieza del producto. De este modo se podrá reciclar el producto adecuadamente, cerrando el círculo de las materias primas de origen fósil.

Por otro lado, hay que buscar alternativas a los polímeros convencionales, evitando así toda la problemática medioambiental que provocan. La alternativa actual es el uso de biopolímeros. El término bio se define como 'Biológico' que implica respeto a medio ambiente. [Segunda entrada RAE]. Pero en el caso concreto de los polímeros son aquellos que respetan al medio ambiente bien por su procedencia o por su impacto medioambiental final, tras la vida útil del producto. Por lo que hay dos grupos de biopolímeros: los biobasados y los biodegradables., aunque también existen aquellos que por su origen son biobasados y a la vez son biodegradables a final de su vida útil.

Los polímeros biobasados, son aquellos polímeros que convencionalmente se han obtenido a partir del petróleo, pero que en los últimos años se han desarrollado otras rutas de síntesis a partir de recursos naturales, mayoritariamente la caña de azúcar, para la obtención de sus materias primas.

Por el contrario, los polímeros biodegradables son aquellos que al final de su vida útil se degradan mediante la intervención de microorganismos convirtiéndose en moléculas más sencillas hasta obtener CO₂ y agua en degradaciones aeróbicas o metano y agua cuando el proceso es anaeróbico [9, 10].

I. Introducción

Por lo tanto, según estos dos criterios, los polímeros se pueden ordenar en una doble clasificación, separándose en cuatro grupos, tal y como se observa en la Figura 2.

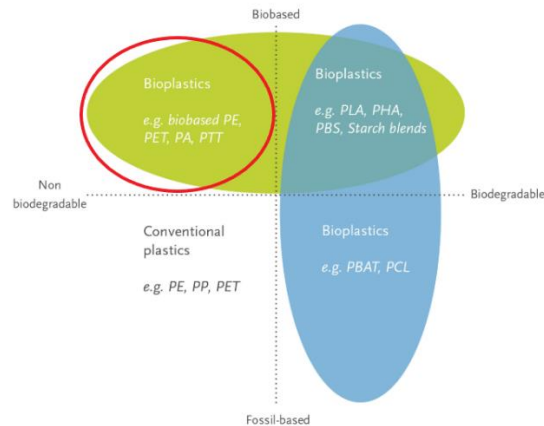


Figura 2. Gráfico clasificación polímeros según su componente "bio"

Concretamente, este trabajo se centra en la mezcla de dos biopolímeros (bioPET y bioPA) situados en el segundo cuadrante del gráfico de la Figura 2. Es decir, se trata de mezclas entre dos polímeros bio-basados, pero no biodegradables, de altas prestaciones y usados en ámbitos técnicos.

I.3. Mezclas de polímeros.

Cuando se decide crear mezclas entre dos o más polímeros se hace con el objetivo de alcanzar propiedades físicas intermedias entre ambos polímeros, con el fin de hacer un uso menor de alguno de los componentes, para de este modo poder abaratar costes, y en el caso de los polímeros bio-basados aumentar en la medida de lo posible el contenido renovable de estos.

Cuando se habla de mezclas de polímeros estas pueden ser mezclas químicas o mezclas físicas. Las mezclas químicas son aquellas que se producen mediante la reacción química, produciendo un copolímero con sus propiedades, que variarán según la

I. Introducción

estructura química del monómero que se obtiene. Por el contrario, las mezclas físicas de polímeros son aquellas que se obtienen sin reacción química, únicamente se funden ambos materiales y se mezclan con la ayuda de una extrusora.

En este trabajo las mezclas que se van a llevar a cabo son mezclas físicas entre el bioPET y la bioPA, de modo que se aumente el contenido renovable y mejorar propiedades del bioPET. Ya que como se explica más adelante, el bioPET hasta el momento solo se ha podido obtener con un 30% de origen renovable, por lo que se mezcla con bioPA 10, 10, ya que el origen de esta poliamida es 100% renovable.

Con las mezclas físicas solo hay interacciones de baja intensidad entre las moléculas de ambos componentes, ya que solo se producen enlaces secundarios entre moléculas de cada material. Si ambos componentes son miscibles entre sí, habrá buena interacción entre las moléculas de ambos polímeros. Pero si, por el contrario, los polímeros son inmiscibles, las interacciones entre ambos serán de muy poca intensidad o inexistentes, por lo que las mezclas no se realizarán adecuadamente, provocando problemas en las propiedades mecánicas del material que se obtenga. Por lo que para mejorar este comportamiento cuando se usen materiales inmiscibles, se usan polímeros compatibilizantes que, habitualmente son copolímeros. Estos copolímeros son capaces de formar interacciones entre ambos polímeros, provocando menor tensión superficial entre ambos polímeros en estado fundido, creando así mayores uniones entre los componentes de la mezcla [11, 12].

1.3.1. Bio-Polietileno tereftalato (bioPET).

El bioPET, al igual que el PET, es un poliéster que pertenece a la familia de los termoplásticos, el cual se obtiene a partir de una reacción de esterificación entre el ácido tereftálico y el etilenglicol y la posterior policondensación. Para la producción de PET el etilenglicol se obtenía a partir de la hidrólisis del óxido de etileno procedente previamente del etileno, derivado del petróleo. Por el contrario, en la obtención del bioPET el etilenglicol procede de la fermentación de azúcares que se obtienen de plantaciones de caña de azúcar.

I. Introducción

Cuanto a la producción de ácido tereftálico, la ruta renovable es más compleja y no se ha conseguido obtener por esta vía, estando esta etapa en desarrollo. Este es el motivo por el cual, el bioPET solo tiene un contenido renovable del 30%, ya que el componente de origen renovable es únicamente etilenglicol, el cual es necesario en un 30% en peso para que se lleve a cabo la reacción de síntesis.

El proceso de obtención del bioPET a partir de caña de azúcar se muestra en la Figura 3 [13].

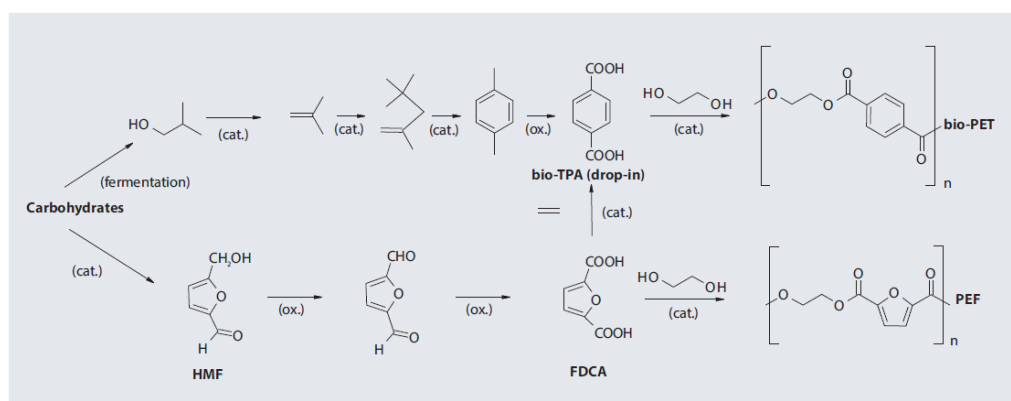


Figura 3. Proceso de síntesis de obtención de bioPET.

Con las aplicaciones de este polímero biobasado son las mismas que la del PET convencional como son en envases y en balajes, como fibras textiles, así como en productos de cosmética, farmacéutica y limpieza [14].

I.3.2. Bio-poliamida 10,10 (bioPA10,10).

La bioPA10, 10 al igual que la PA de origen petroquímico es un polímero técnico, por lo que puede aportar grandes prestaciones en aplicaciones que necesiten un gran compromiso desde el punto de vista técnico. La base de este polímero es la presencia de grupos amida que constituyen los monómeros.

I. Introducción

Concretamente la bioPA10,10 es un polímero totalmente renovable. Los componentes que reaccionan en la síntesis de obtención de este polímero provienen del aceite de ricino, el cual es un aceite vegetal [15].

I.3.3. Uso de compatibilizantes.

Debido a que en la mezcla de bioPET y la bioPA estos son inmiscibles, se necesita usar un compatibilizante que permita una mejor unión entre ambos componentes, de modo que el compatibilizante una los grupos funcionales que se encuentran en la zona más externa de un polímero con los del polímero que complementa la mezcla. Ya que la poliamida tiene terminaciones amina y el bioPET terminaciones hidroxilo es conveniente usar un compatibilizante que permita unir estos dos grupos, por afinidad química. Concretamente, para este trabajo se determina usar un compatibilizante del tipo copolímero aleatorio de estireno y glicidil metacrilato que es muy reactivo en estos grupos.

I. 4. Tratamiento térmico de recocido o “*Annealing*”.

En materiales semicristalinos que son altamente sensibles a los enfriamientos bruscos, que afectan a su cristalinidad, debido a que el proceso de empaquetamiento de las cadenas poliméricas que se debe producir en el enfriamiento desde temperaturas de fusión hasta temperatura ambiente, no se produce en su totalidad ya que a la alta velocidad no se permite que las cadenas se empaqueten de forma ordenada, el material se queda distribuido con mayores zonas amorfas.

Este efecto provoca que cuando se inyectan las piezas, al tener diferentes velocidades de enfriamiento se producen diferentes zonas en las probetas que tienen diferentes porcentajes de cristalinidad, provocando heterogeneidades en el material. Para evitar estas diferencias de estructura y, por consiguiente, diferente comportamiento, comúnmente se realiza un tratamiento térmico de recocido, muy similar al producido en los metales, de modo que se le realiza un calentamiento isotérmico durante un tiempo constante, de modo que se le aporta la energía necesaria para que las cadenas poliméricas se puedan mover y de este modo tiendan a ordenarse aumentando así la cristalinidad uniforme, alcanzando así un comportamiento homogéneo en la totalidad de la geometría de las piezas. Este tratamiento es comúnmente denominado “*annealing*” de la denominación de recocido en inglés. La cristalinidad del PET es muy sensible a la velocidad de enfriamiento; este es el motivo por el cual en este trabajo también se va a estudiar el comportamiento de las mezclas tras el tratamiento [16-18].

II. OBJETIVOS

OBJETIVOS

II. Objetivos

II.1. OBJETIVO GENERAL.

El objetivo general de este trabajo es obtener un material con un elevado contenido renovable a base de bioPET, al ser mezclado con bioPA 100% renovable, obteniendo buenas propiedades para ser usado como material técnico, haciendo uso de compatibilizantes y tratamientos térmicos.

II.2. OBJETIVOS PARTICULARES.

Para alcanzar este objetivo parcial, se han planteado diversos objetivos parciales que se describen a continuación.

O1. Realizar el Estudio del Estado del Arte sobre los materiales “bio” o de origen renovable, así como sobre mezclas binarias, compatibilizantes y tratamientos térmicos, usando recursos como Polibuscador, *Web of Science*, Google académico, y gestores bibliográficos como *Mendeley* o *Endnote*.

O2. Desarrollo y optimización de los procesos de preparación y fabricación de mezclas binarias bioPET/bioPA

O3. Caracterización mecánica, térmica, de fluidez, termo-mecánica y morfológica de mezclas binarias bioPET/ bioPA y mezclas con compatibilizante Xibond (derivado de copolímero de glicidil metacrilato), a diferentes proporciones.

O4. Optimización de las condiciones de tratamientos térmicos en polímeros cristalinos a través de recocido o “*annealing*” y posterior caracterización del efecto de dicho tratamiento en las propiedades generales de las mezclas desarrolladas.

O5. Sintetizar y analizar los resultados obtenidos y establecer la relación entre la estructura y los tratamientos térmicos con las propiedades generales de las mezclas desarrolladas.

III. EXPERIMENTAL

EXPERIMENTAL

III. Experimental

III.1. MATERIALES.

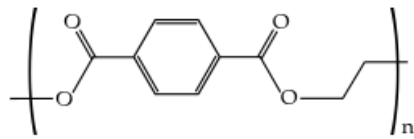
Los materiales que se han utilizado en este trabajo para relizar las mezclas son un poliéster termoplástico y una polimaida derivada del aceite de ricino.

El poliéster empleado ha sido un polietilén terteftalado (BioPET) suministrado por NaturePlast (Ifs, Francia) con referencia BioPET 001 con un contenido renovable del 30,0% (relacionado con el etilén glicol de origen renovable; actualmente ya se está trabajando en la síntesis de ácido tereftálico de origen renovable que conducirá a grados de PET 100% renovables). Este grado comercial de PET presenta una temperatura de fusión entre 240 y 260 °C, una densidad de 1,3 - 1,4 g/cm³ y una viscosidad intrínseca comprendida entre 75 y 79 mL/g.

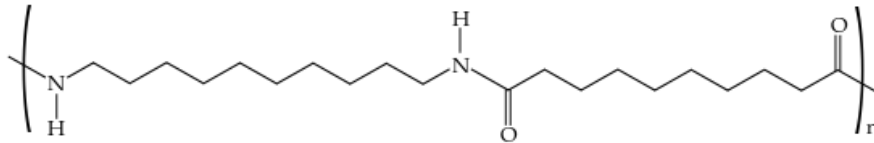
En cuanto a la poliamida, se ha utilizado una poliamida 1010, 100% de origen renovable con grado comercial BioPA1010 201 suministrada por NaturePlast (Ifs, Francia). Esta poliamida presenta un punto de fusión comprendido entre 190 °C y 210 °C, una densidad de 1,05 g/cm³ y un índice de viscosidad de 160 cm³/g.

Como material compatibilizante se ha empleado un copolímero aleatorio de estireno y glicidil metacrilato (PSGMA) con marca comercial XibondTM 920 suministrado por Polyscope (Geleen, Países Bajos). Se ha seleccionado este compatibilizante ya que el grupo epoxy presente en este copolímero es altamente reactivo con los grupos terminales en el bioPET (-COOH y -OH) y con los grupos terminales en la bioPA (-COOH y -NH₂). En la Figura 4 se muestra la estructura química de los materiales empleados.

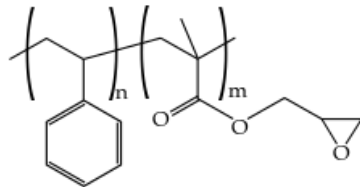
III. Experimental



polietilém tereftalato - PET



poliamida - PA1010



poli(estireno-*ran*-glicidil metacrilato) - PS-GMA [Xibond™ 920]

Figura 4. Representación esquemática de la estructura de los polímeros base empleados para la fabricación de las mezclas y del agente compatibilizante.

A partir de estos componentes se realizan mezclas binarias entre el bioPET y la bioPA en diferentes proporciones para estudiar sus características. Posteriormente se les añade el cmptibilizante para estudiar la miscibilidad entre ambos componentes y intentar mejorar las propiedades mecánicas y/o térmicas del material. Las mzcas realizadas se muestran en la **Tabla 1**.

III. Experimental

Tabla 1. Composición y codificación de las mezclas binarias de bioPET y bioPA con agente compatibilizante. Se muestra, además, en la última columna el contenido renovable teórico de cada una de las formulaciones.

| Referencia | bioPET (% en peso) | BioPA1010 (% en peso) | Xibond™ 920 (phr) | % bio |
|--------------|--------------------|-----------------------|-------------------|-------|
| PET100 | 100 | - | - | 30,0 |
| PET90 | 90 | 10 | - | 37,0 |
| PET80 | 80 | 20 | - | 44,0 |
| PET70 | 70 | 30 | - | 51,0 |
| PET70Xibond1 | 70 | 30 | 1 | 50,5 |
| PET70Xibond3 | 70 | 30 | 3 | 49,5 |
| PET70Xibond5 | 70 | 30 | 5 | 48,6 |

III. Experimental

III.2. PROCESOS DE FABRICACIÓN.

Las mezclas mencionadas en el apartado III.1 se realizan utilizando los siguientes equipos:

El proceso de extrusión/compounding se ha llevado a cabo en una extrusora de doble husillo co-rotante de diámetro 30 mm suministrada por Dupra SL (Castalla, Spain). En primer lugar, los diferentes materiales se sometieron a un proceso de secado a 60 °C durante 24 h ya que se trata de materiales muy sensibles a la humedad y solamente la humedad residual puede provocar hidrólisis durante el procesado. A continuación, se pesaron y se premezclaron en una bolsa de cierre zip para conseguir una homogeneización inicial. Seguidamente se alimentó la tolva de la extrusora con un perfil de temperaturas de 250 °C, 260 °C, 260 °C and 260 °C (desde la tolva hasta la boquilla de extrusión. La velocidad de los husillos se fijó entre 20-25 rpm. (Figura 5)

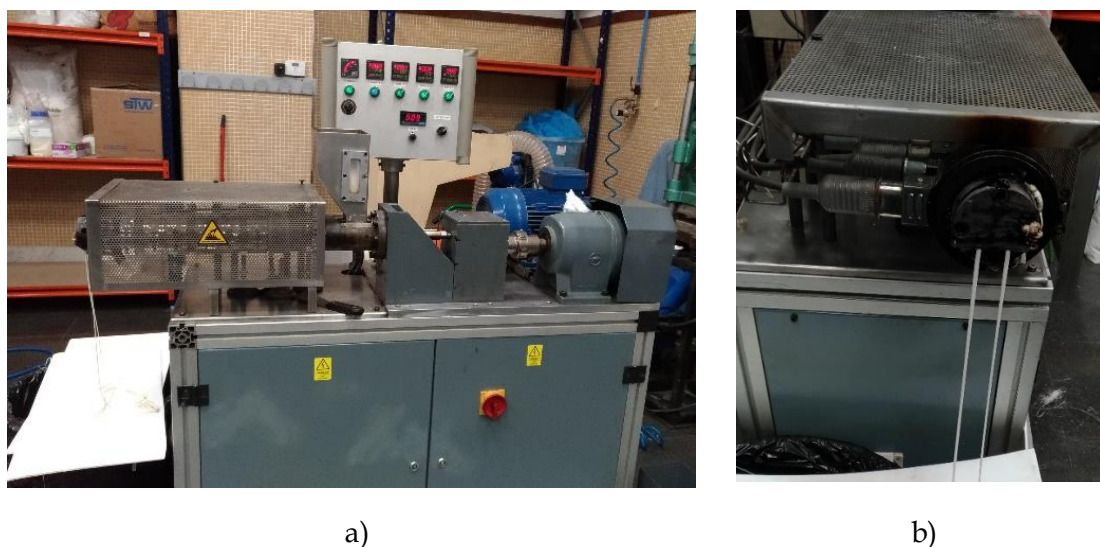


Figura 5. a) Fotografía de la extrusora de doble husillo co-rotante empleada para las mezclas iniciales de bioPET y bioPA con diferentes agentes compatibilizantes, **b)** Detalle del flujo de los materiales extruidos a través de la boquilla.

Una vez obtenidos los materiales mezclados, se procedió a llevar a cabo el proceso de *pelletización* o granceado en el molino de Silmisa maquinaria. (Figura 6)

III. Experimental

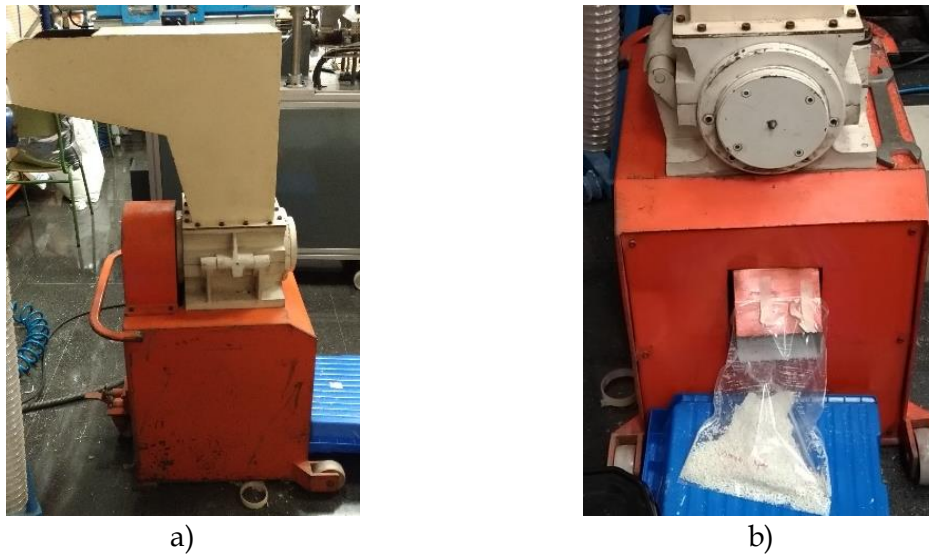


Figura 6. Fotografía del molino triturador para la obtención de granza después del proceso de mezclado mediante extrusión, b) Detalle de la obtención de la granza de los materiales después del proceso de molienda o granceado.

Una vez obtenida la granza de cada una de las formulaciones anteriores, los materiales se inyectaron en una máquina de inyección Meteor 270/75 de Mateu & Solé (Barcelona, España) para la obtención de probetas normalizadas para los diferentes ensayos de caracterización. La inyección de las probetas se realiza en la inyectora con un perfil de temperaturas de 240 °C-245 °C-250 °C-255 °C con un tiempo de llenado de molde de 1 s y 10 s de tiempo de enfriamiento. En la Figura 7 se muestra el equipo empleado en el proceso de inyección



Figura 7. Fotografía de la máquina de inyección Meteor 270/75 de Mateu& Solé empleada en la fabricación de probetas normalizadas para la caracterización de las mezclas desarrolladas.

III. Experimental

Las probetas que se obtienen tras el procesado se observan en la Figura 8:



Figura 8. Fotografía de las probetas inyectadas (probetas para ensayo de tracción) correspondientes a a) PET100, b) PET90, c) PET80, d) PET70, e) PET70Xibond1, f) PET70Xibond3 y g) PET70Xibond5.

Como se ha descrito previamente, las muestras de PET son muy sensibles a la velocidad de enfriamiento[19, 20], lo cual incide en diversa heterogeneidad en las probetas obtenidas mediante inyección. Por ello, también se lleva a cabo un estudio de la influencia del proceso de recocido o “annealing” en las propiedades. El tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura de 110 °C durante diferentes tiempos (0, 15

III. Experimental

min, 30 min, 45 min y 60 min). Este tratamiento térmico se llevó a cabo en una estufa ArgoLab TCN115 Plus (Capi Mo, Italia). (Figura 9)

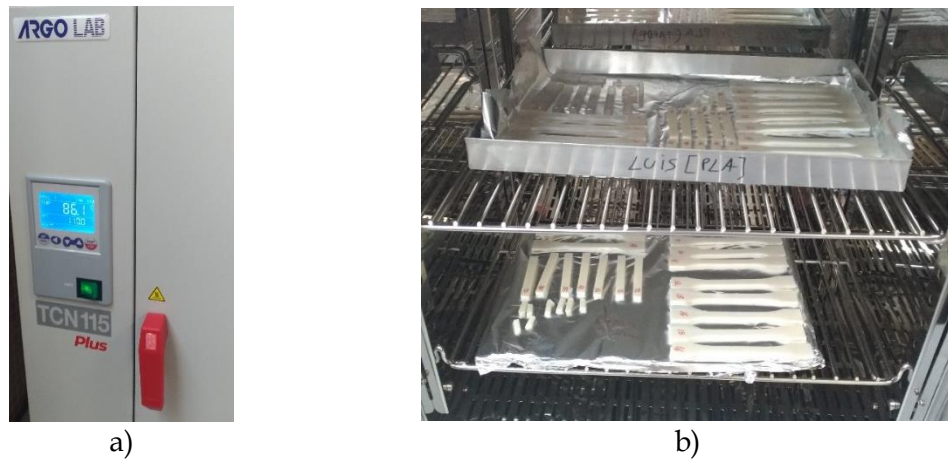


Figura 9. Proceso de “annealing” o recocido. a) Modelo estufa ArgoLAB. b) Disposición probetas en el tratamiento de recocido.

Tras realizar el tratamiento de recocido, para aumentar la cristalización del material y homogenizarlo se obtienen las siguientes probetas (Figura 10):

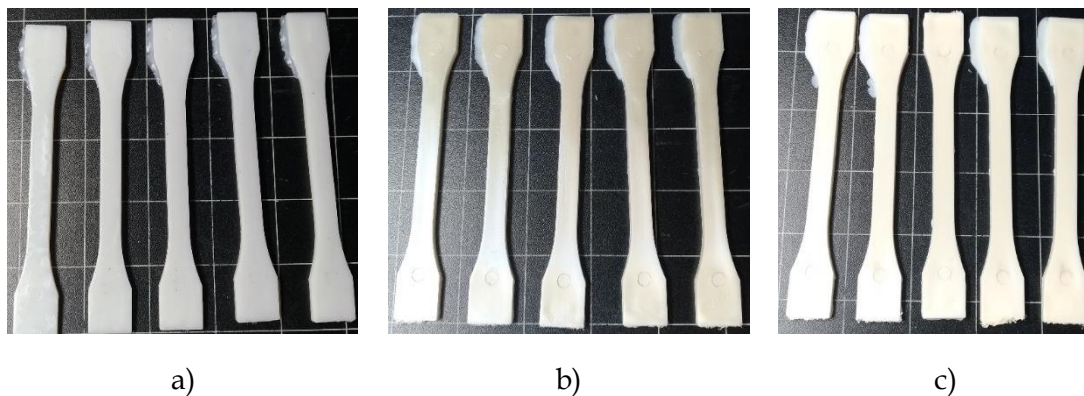


Figura 10. Fotografía de las probetas obtenidas tras el tratamiento de recocido. a) PET100_a, b) PET70_a y c) PET70Xibond5_a (el término _a indica que las muestras están recocidas o “annealed”).

Al observar estas probetas, en comparación con las obtenidas antes del tratamiento, se ven más opacas y en el caso del bioPET son completamente blancas. Ya que las que no han sido tratadas, muestran diferentes zonas con diferente coloración,

III. Experimental

algunas opacas y otras transparentes. Con el recocido, se homogeneiza completamente la estructura del material.

III.3. TÉCNICAS Y ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN.

Una vez procesadas las mezclas y obtenidas las probetas se procede a caracterizar cada uno de los materiales correspondiente a las siete referencias. Concretamente se realizan cuatro grupos de ensayos de caracterización: ensayos mecánicos, morfológicos, térmicos y termo-mecánicos.

III.3.1. Caracterización mecánica.

En este bloque se realizan los ensayos de tracción, el ensayo de impacto por el método Charpy y el ensayo de dureza Shore D.

Ensayo de Tracción.

Este ensayo se realiza siguiendo la norma ISO 527-2:2012, utilizando la máquina universal de ensayos modelo ELIB-50 suministrada por Ibertest (Madrid, España), a una velocidad de 10 mm/min con una célula de carga de 5 kN (ver Figura 11).

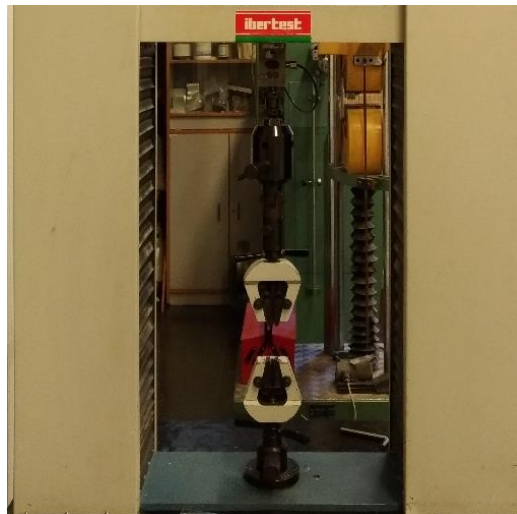


Figura 11. Fotografía del equipo universal de ensayos ELIB-50 de Ibertest, para la caracterización a tracción de las mezclas desarrolladas.

III. Experimental

Con este ensayo se pueden obtener diferentes parámetros del material procesado, la resistencia máxima, σ_b (MPa), el módulo de Young, E_t (MPa), y el alargamiento porcentual en el punto de fluencia, que en estos materiales coincide con el de rotura, ϵ_y (%). Estos parámetros aportan tanto información del comportamiento dúctil como del comportamiento resistente, en la zona elástica como en la plástica. Para la obtención de valores reproducibles, se realizó el ensayo de tracción al menos en 5 probetas diferentes y se calcularon los valores promedio de los parámetros descritos previamente. Todos los ensayos de tracción se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

Ensayo dureza.

Este ensayo se realiza siguiendo la norma ISO 868:2003, usando el durómetro modelo 673-D suministrado por J. Bot Instruments (Barcelona, España) (Figura 12). Las mediciones se llevaron a cabo en diversas partes de diferentes probetas para obtener los valores promedio con la máxima reproducibilidad. Esta caracterización también se llevó a cabo a temperatura ambiente.



Figura 12. Fotografía del durómetro 673-D de J. Bot Instruments empleado en la caracterización de la dureza de los materiales desarrollados.

III. Experimental

Ensayo de impacto Charpy.

Este ensayo se realiza según la norma ISO 179-1:2010 con un péndulo Charpy de Metrotec S.A. (San Sebastián, España). En particular, se empleó una maza de 6 J (Figura 13), sin realizar entalla a las probetas, las cuales se obtienen por inyección con las dimensiones y geometría normalizadas. Al menos 5 probetas distintas se ensayaron y se calculó la energía absorbida en el impacto (resistencia al impacto Charpy) a través del cociente entre la energía absorbida y el área de la sección transversal de las probetas. Todos los ensayos de impacto Charpy se realizaron a temperatura ambiente.



Figura 13. Fotografía del equipo Impacto Charpy de Metrotec con maza de 6 J empleado en la caracterización frente a impacto de los materiales desarrollados.

III. Experimental

III.3.2. Caracterización morfológica.

Para caracterizar la morfología de los materiales desarrollados se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM). Esta caracterización se realiza a partir de las fracturas que se obtienen a partir del ensayo de impacto Charpy.

Como se trata de materiales no conductores eléctricamente, estas fracturas se deben preparar previamente para poder observarlas en el equipo FESEM, de modo que se creen muestras conductoras, porque sin este recubrimiento los polímeros no son conductores por naturaleza. Es importante resaltar que es necesaria la conducción de electrones debido a que esta técnica genera las imágenes a partir del rebote de los electrones que previamente se han bombardeado sobre la muestra, siendo este el motivo de la necesidad de conducción de electricidad en la superficie de la muestra. Por ello se realizan los siguientes pasos para el pretratamiento:

- 1.- Pegar las diferentes fracturas sobre una placa de cobre, con cinta adhesiva de carbono, de doble cara, de modo que queden todas las muestras al mismo nivel, para facilitar la posterior visualización y evitar cambiar, en gran medida, la distancia de trabajo (WD).
- 2.- Recubrir los bordes laterales hasta la superficie con una solución adhesiva de carbono que permite que se genere una especie de circuito eléctrico entre la superficie y la base de cobre (sin cubrir, la superficie de la fractura, solo hasta el borde superior) que evita la carga de la superficie.
- 3.- Finalmente recubrir la superficie de la fractura con una capa ultrafina de una aleación de oro-paladio. Para ello se usa el equipo de "sputtering" modelo SC7620 suministrado por Quorum Technologies Ltd. EMITECH (East Sussex, United Kindom) (Figura 14).

III. Experimental



Figura 14. Fotografía del equipo recubridor o “sputter-coater” SC7620 Quorum Technologies empleado para depositar una fina capa conductora sobre la superficie de fractura de los materiales desarrollados.

Una vez recubiertas las muestras estas se observan mediante un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (FESEM) suministrado por Oxford Instruments (Abingdon, Reino Unido), trabajando con un voltaje de aceleración de electrones de 1,5 kV (Figura 15).



Figura 15. Fotografía del microscopio electrónico de barrido con emisión de campo de Oxford Instruments empleado en la caracterización de la morfología de las superficies de fractura de los materiales desarrollados.

III. Experimental

III.3.3. Caracterización térmica.

En este apartado se contemplan tres tipos de caracterizaciones térmicas, calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA), y determinación del índice de fluidez (MFI).

Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Para la obtención de las transiciones térmicas más relevantes de los materiales desarrollados se empleó un calorímetro diferencial de barrido Q200 de TA Instruments (Delaware, Estados Unidos) (Figura 16) con un ciclo térmico de tres etapas: un primer calentamiento de 30 °C-280 °C; una segunda etapa consiste en un enfriamiento de 280 °C-0 °C, y por último, un segundo calentamiento de 0 °C-350 °C a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C /min. Para estabilizar la muestra en la realización del ensayo se usa gas nitrógeno, en un caudal de entrada al equipo de 50 mL/min. Para la realización de los barridos, se utilizó un tamaño de muestra comprendido entre 5-7 mg que se posicionaron en crisoles de aluminio estándar, cerrados.



Figura 16. Fotografía del equipo DSC Q-200 de TA Instruments y prensa de preparación y cierre de crisoles empleados en la caracterización de las transiciones térmicas de los materiales desarrollados.

III. Experimental

Termogravimetría (TGA).

Este ensayo se realiza usando el equipo TGA/SDTA suministrado por Mettler - Toledo (Delaware, Estados Unidos) (Figura 17), empleando un ciclo de calentamiento de 30 °C hasta 700 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, con una atmosfera de aire.



Figura 17. Fotografía del equipo TGA de Mettler Toledo empleado para el estudio termogravimétrico de los materiales desarrollados.

Índice de fluidez.

Este ensayo se realiza para determinar la influencia de la temperatura en la reología de las mezclas, realizándolo según la norma ISO 1133-1:2012. El equipo que se emplea es el Metrotec (San Sebastián, España) con número de serie 230230M014 (Figura 18). Las condiciones del ensayo fueron a una temperatura de 180 °C usando la pesa de 2,16 kg. El ensayo se realizó por triplicado y se obtuvo el valor del índice de fluidez (MFI) expresado como los gramos de material que fluyen en un período de 10 min (g/10 min).

III. Experimental



Figura 18. Fotografía del equipo índice de fluidez de Metrotec empleado en la caracterización del MGFI de los materiales desarrollados.

III.3.4. Caracterización termo-mecánica.

En este apartado se contemplan las características y particularidades del ensayo térmico dinámico-mecánico (DMTA) y el ensayo termo mecánico (TMA)

Ensayo térmico dinámico-mecánico (DMTA).

En este ensayo se analiza las propiedades viscoelásticas de los materiales que se han obtenido tras el procesado, analizando el módulo de almacenamiento (E' o G' según se trate de flexión o cortadura) y el factor de pérdidas o factor de amortiguamiento ($\tan \delta$), ya que estas variables nos aportan información del comportamiento viscoelástico del material; es decir el comportamiento que tienen como un fluido y el comportamiento que tienen como sólido elástico, al aplicar un esfuerzo de torsión cíclico (dinámico) según se va calentado el material ensayado.

Para la realización de este trabajo se usaron dos equipos. Para el estudio preliminar de las condiciones de recocido o “*annealing*” se empleó un equipo DMA 1 de Mettler Toledo (Schwerzenbach, Switzerland), usando un ciclo de calentamiento desde los 20 °C hasta los 160 °C a 1 Hz de frecuencia, y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, usando condiciones de flexión con un límite de flecha máxima de 10 μm .

III. Experimental

El resto de ensayos de caracterización de cada referencia se realizó en un reómetro oscilatorio AR-G2 de TA Instrument (New Castle, Delaware, USA) equipado con un sistema de mordazas o anclajes para trabajar con muestras sólidas en condiciones de torsión/cizalla (Figura 19). En este caso el ciclo que se usó fue un calentamiento de los 30 °C hasta los 200 °C a una velocidad de 2 °C/min. La frecuencia de giro empleada es de 1 Hz la máxima deformación de cortadura (γ) se fijó en 0,1 %. Las probetas que se usan en este equipo son rectangulares y tienen unas dimensiones de 4x10x40 mm³.



Figura 19. Fotografía del reómetro oscilatorio AR-G2 con cámara y mordazas para trabajar con muestras sólidas y llevar a cabo la caracterización térmico-mecánico-dinámica de los materiales desarrollados.

Ensayo termo-mecánico (TMA).

Este ensayo se realiza con el objetivo de obtener el coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) de los materiales y de este modo poder obtener la temperatura de transición vítrea (T_g) de cada compuesto que contiene cada mezcla en cada material. Para ello se usa el equipo Q400 de TA Instrument (Delaware, Estados Unidos) (Figura 20). Para la realización de los ensayos, se programó un ciclo de calentamiento desde los 0 °C hasta los 140 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, aplicando una fuerza sobre la muestra de 20mN.

III. Experimental



Figura 20. Fotografía del termoanalizador TMA Q-400 para la obtención de coeficiente de expansión térmica lineal (CLTE) de los materiales desarrollados.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV. Resultados y discusión

IV.1. Propiedades mecánicas de mezclas binarias bioPET/bioPA.

Tras los ensayos mecánicos (tracción, impacto Charpy, dureza shore D) realizados a cada referencia se obtienen un conjunto de parámetros correspondientes al comportamiento mecánico de las mezclas de bioPET/bioPA sin compatibilizante y con compatibilizante, que se resumen en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Resumen de las propiedades mecánicas de las mezclas de bioPET/bioPA obtenidas mediante ensayos de tracción (tensión de rotura- σ_b ; módulo de tracción o de Young- E_t y alargamiento en la fluencia o rotura- ϵ_y), ensayo de dureza y ensayo de impacto Charpy.

| Referencia | σ_b (MPa) | E_t (MPa) | ϵ_b (%) | Shore D | R. Impacto Charpy (kJ/m ²) |
|--------------|---------------------|-------------|------------------|----------|---|
| PET100 | 46,7±2,3 | 518,6±52,7 | 3,87±0,30 | 75,0±2,5 | 23,1±4,4 |
| PET90 | 41,5±4,6 | 494,4±33,6 | 4,3±0,39 | 75,0±2,5 | 27,0±3,83 |
| PET80 | 42,8±2,5 | 432,4±72,0 | 4,71±1,04 | 75,0±2,8 | 30,3±3,58 |
| PET70 | 41,4±0,6 | 427,8±84,9 | 4,80±0,40 | 75,0±2,9 | 40,5±9,9 |
| PET70Xibond1 | 41,3±0,8 | 409,5±35,6 | 5,01±0,69 | 73,0±2,9 | 42,9±2,69 |
| PET70Xibond3 | 47,1±1,1 | 414,2±51,8 | 6,09±0,86 | 75,0±2,3 | 43,4±1,59 |
| PET70Xibond5 | 40,6±4,5 | 413,2±75,2 | 6,63±1,94 | 74,0±2,5 | 44,6±3,9 |

Tal y como se puede observar en la tabla la resistencia máxima del bioPET analizado es de 46,7 MPa de media, disminuyendo hasta 41,4 MPa cuando se mezcla con un 30% de bioPA. No obstante, el descenso más grande se produce en la primera adición de bioPA, es decir, la mezcla que contiene un 90% de bioPET y 10% de bioPA. Esto se debe a que la adición de bioPA fragiliza las mezclas, y luego, según aumenta la cantidad de bioPA se aprecia que el material disminuye su resistencia según va aumentando la concentración de bioPA. Este hecho es un primer indicio de la inmiscibilidad de ambos polímeros, ya que la inmiscibilidad provoca una separación de fases y esta rompe la cohesión en el material, dando lugar a fenómenos de concentración de tensiones que provocan una reducción de las propiedades cohesivas tales como la resistencia a

IV. Resultados y discusión

tracción. K.C. Chiou *et al* [21] también hizo referencia a este fenómeno, en el que la resistencia a la tracción disminuye debido a la falta de miscibilidad en mezclas binarias de PA6/PBT.

Por otro lado, al añadir compatibilizante no se observa una tendencia lineal, ya que disminuye de forma poco significativa al añadir una primera proporción de 1 phr de compatibilizante, pero luego aumenta la resistencia al aumentar la proporción de compatibilizante hasta 3 phr, volviendo a disminuir cuando la proporción de compatibilizante es de 5 phr. Es importante destacar que este tipo de compatibilizantes de tipo copolímero derivado del glicidil metacrilato, generalmente se emplean como extensores de cadena en polímeros de condensación. También se ha sugerido en varios estudios que además de la extensión de la cadena, los grupos epoxi pueden reaccionar con los grupos terminales presentes tanto en el bioPET (-COOH y -OH) como en la bioPA (-COOH y -NH₂), de ahí que también puedan ejercer un efecto compatibilizante entre ambos polímeros inmiscible. [22-25] Así pues, solo observando esta propiedad podemos decir que el compatibilizante puede ayudar a aumentar la resistencia del material haciendo que tenga un comportamiento menos frágil, pero que es importante elegir la cantidad adecuada de compatibilizante, para que la resistencia del material sea superior al material de origen, sin ser tratado, y de este modo se mejore el material. Esta deducción se deberá comprobar al analizar el comportamiento de estos materiales analizando otros parámetros de su comportamiento que nos aporta el ensayo de tracción.

Por otro lado, si analiza el módulo de Young, el valor obtenido para la primera referencia, es decir, el material cuya composición es 100 % BioPET, es de 518,6 MPa reduciéndose a 494,4 MPa cuando se añade un 10% de bioPA a la mezcla; esto se debe a la misma razón por la que disminuye la resistencia máxima, ya que estas dos propiedades están altamente relacionadas, ya que el módulo de Young corresponde a la pendiente en el gráfico tensión deformación de un material, de modo que si la pendiente aumenta la resistencia en la parte elástica del material debe aumentar y por consiguiente el valor máximo de tensión en todo el ensayo.

IV. Resultados y discusión

Por otro lado, el módulo de Young va disminuyendo según se aumenta la cantidad de bioPA, alcanzando un valor de 427,7 MPa con un 30% de bioPA. Al analizar el comportamiento del material al añadir compatibilizante se puede observar, que el módulo disminuye cuando la cantidad de compatibilizante añadida es la de menor proporción, es decir, 1 phr. Por el contrario, a una cantidad mayor, vuelve a aumentar alcanzando un valor de 414,2 MPa. Pero de nuevo, disminuye al aumentar hasta una composición de 5 phr. No obstante, estos cambios no son significativos y están dentro del margen de error ligado a la dispersión de los resultados. La tendencia general es que con la incorporación del agente compatibilizante, aumenta ligeramente el alargamiento y también la tensión (fundamentalmente para el contenido de compatibilizante de 3 phr) y ello ofrece valores de módulo algo inferiores. De nuevo el comportamiento es similar al ocurrido cuando se analiza la resistencia máxima o tensión máxima. Esto es coherente por la alta correlación entre ambos parámetros, ya que ambos están mostrando el comportamiento resistente del material.

Para acabar con los parámetros obtenidos por el ensayo de tracción, se va a analizar el alargamiento a la rotura o en el punto de fluencia, que en este caso, coinciden (ϵ_y), que se expresa en porcentaje (%). En este caso el alargamiento del bioPET sin ser mezclado con bioPA (100% bioPET) es de 3,87%, aumentando hasta 4,30% añadiendo solo un 10 % de bioPA en la mezcla. La bioPA es un material con una alta flexibilidad y contribuye positivamente a la mejora de las propiedades dúctiles, entre ellas, el alargamiento. El alargamiento continúa incrementando a medida que aumenta el porcentaje de bioPA en las mezclas realizadas hasta un valor del 4,80%. Por otro lado, si se observan los valores obtenidos cuando se incorporan diferentes cantidades de compatibilizante, es posible identificar claramente una mejora en la ductilidad con alargamiento que alcanzan valores de 5,01% al añadir 1 phr de compatibilizante. Del mismo modo que según como la cantidad de compatibilizante es mayor, aumenta el alargamiento de forma lineal. Por lo tanto, podemos decir que el alargamiento tiene un comportamiento inverso a la resistencia máxima o al módulo de Young, por lo que es posible afirmar que la bioPA ayuda a aumentar la ductilidad del material. Además, el uso de compatibilizante también mejora esta propiedad de forma lineal alcanzando valores de 6,09 % y 6,63 % para las mezclas compatibilizadas con 3 y 5 phr de

IV. Resultados y discusión

compatibilizante, respectivamente. Las propiedades que se resumen en la **Tabla 2**, se representan de forma gráfica en la **Figura 21** donde se muestran las tres propiedades antes comentadas que se obtienen del ensayo de tracción, pudiendo identificar, de forma más clara las tendencias en la evolución de los diferentes parámetros obtenidos en este ensayo.

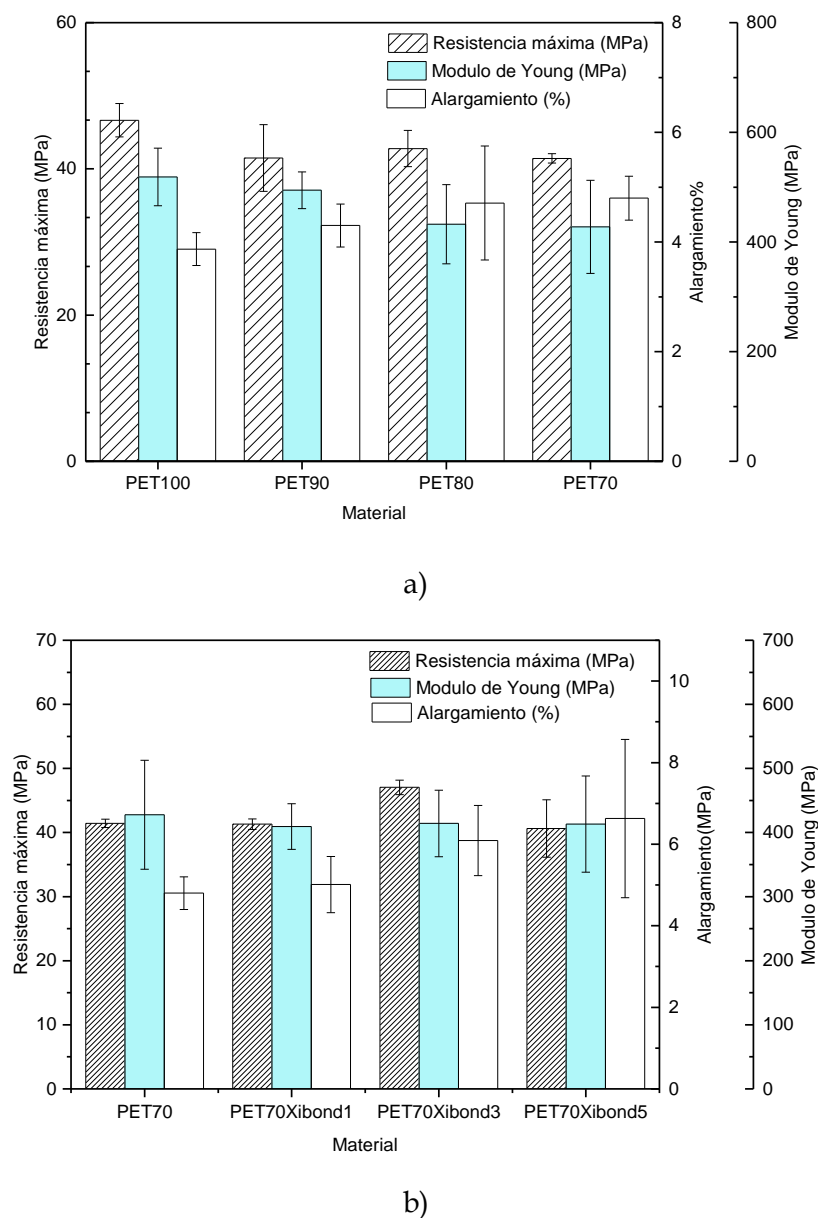


Figura 21. Gráfico de barras correspondiente a la variación de las propiedades mecánicas a tracción en función de a) el contenido en % en peso de bioPA en las mezclas bioPET/bioPA y b) el contenido de compatibilizante Xibond™ 920 en la mezcla bioPET/bioPA con un 30 % en peso de bioPA.

IV. Resultados y discusión

En estos grafico se puede observar de forma clara que según se aumenta la cantidad de bioPA a la mezcla binaria, tanto la resistencia máxima, como el módulo de Young de los materiales disminuye; por el contrario, el alargamiento de los materiales aumenta, por lo que se puede afirmar que la bioPA aporta propiedades dúctiles. Por el contrario, disminuye o afecta de forma negativa a las propiedades resistentes; esto puede estar relacionado con una falta de compatibilidad entre ambos materiales, de modo que la unión entre ambos no es la adecuada formándose una estructura de separación de fases con huecos que rompen la continuidad del material y, en consecuencia, ejercen un efecto de concentración de tensiones, ya que no se pueden trasferir por todo el material las cargas debido a las diferentes fases existentes, provocando así la rotura del material en estas zonas. Esto se podrá observar con más detalle, más adelante en el apartado donde se comenten las imágenes obtenidas a partir del FESEM.

Este es el motivo por el que se decide estudiar el comportamiento de esta mezcla binaria (con un 30% en peso de bioPA, la tensión de rotura y el módulo se han visto bastante comprometidos) al añadir compatibilizante, con la intención de mejorar las propiedades del material. Si se observan los resultados correspondientes a la evolución de las propiedades mecánicas con cantidad creciente de compatibilizante se puede ver que la resistencia máxima aumenta, especialmente cuando la proporción de compatibilizante es de 3 phr.

Con relación al resto de propiedades mecánicas, dureza e impacto Charpy es posible realizar las siguientes consideraciones. La dureza es una propiedad que no nos aporta demasiada información sobre el comportamiento de los materiales, ya que presenta muy poca variabilidad en los diferentes materiales, independientemente de los cambios en composición que se realicen. Los valores de dureza se mantienen en 75 Shore D en todas las referencias, menos en la que lleva 1 phr de compatibilizante, que disminuye hasta 73 Shore D y la mezcla que contiene 5 phr de compatibilizante que se queda en 74 Shore D, pero no se trata de cambios significativos y están dentro del margen de error de la desviación de estos valores. Esto se puede observar perfectamente en los gráficos representados en la Figura 22.

IV. Resultados y discusión

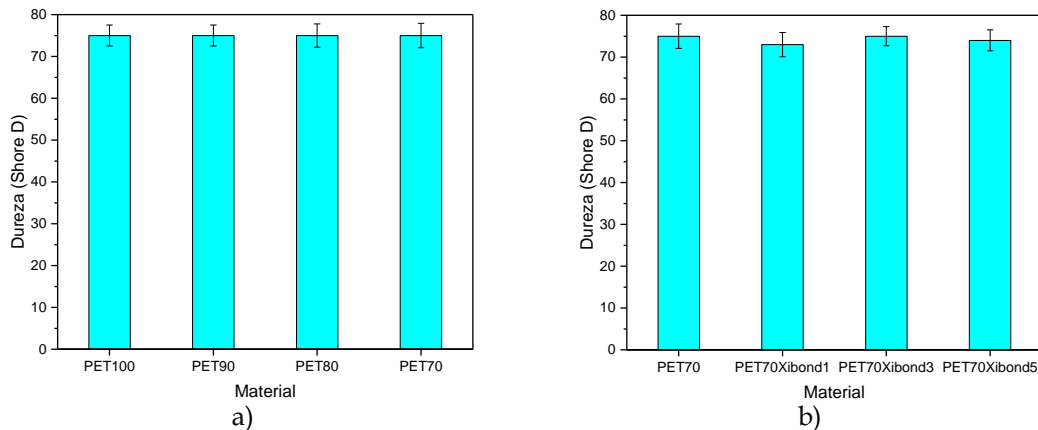


Figura 22. Gráfico de barras correspondiente a la variación de las propiedades de dureza Shore D en función de a) el contenido en % en peso de bioPA en las mezclas bioPET/bioPA y b) el contenido de compatibilizante Xibond™ 920 en la mezcla bioPET/bioPA con un 30 % en peso de bioPA.

Por último, con relación a los resultados obtenidos con el ensayo de impacto Charpy, es importante destacar que el bioPET virgen, sin mezclar, ofrece un valor de energía de impacto de 23,1 kJ/m². Con la incorporación de un 10% de bioPA la energía de impacto aumenta hasta los 27,0 kJ/m², y, finalmente, cuando la proporción de bioPA es del 30% en peso el valor de energía de impacto obtenido es de 40,5 kJ/m². Estos valores sugieren que la presencia de bioPA incrementa la tenacidad de las mezclas obtenidas, de modo que el hecho que la poliamida tenga un comportamiento más dúctil que el propio bioPET, aporta carácter dúctil y tenaz a la mezcla a pesar de la falta de miscibilidad entre ambos. En otros estudios también hacen referencia a este fenómeno, en el que al mezclar materiales con un comportamiento más gomoso como el PCL, el PHB o copolímeros a base poliéster a materiales más rígidos y frágiles como el PLA, en mezclas binarias o terciarias; aumentando la ductilidad y tenacidad, siendo los resultados de energía de impacto más elevados [26-29]. En cuanto al comportamiento del material con la adición de compatibilizante se puede observar que esta tenacidad aumenta ligeramente con el aumento de la proporción de compatibilizante empleado en la mezcla. Este aumento se puede visualizar de forma clara y evidente cuando estos valores se representan gráficamente (Figura 23). De cualquier manera, se puede concluir que el efecto sobre la energía de impacto es superior con el incremento de contenido de bioPA en las mezclas mientras que el agente compatibilizante, solo incrementa

IV. Resultados y discusión

ligeramente este parámetro. Este incremento de tenacidad o capacidad de absorción de energía de impacto puede estar relacionada con la estructura de las mezclas bioPET/bioPA que, aun siendo inmiscibles, pueden dar lugar a estructuras de tipo isla en el mar, con dominios de fase dispersa con comportamiento altamente flexible, de pequeñas dimensiones embebidas en la matriz de bioPET.

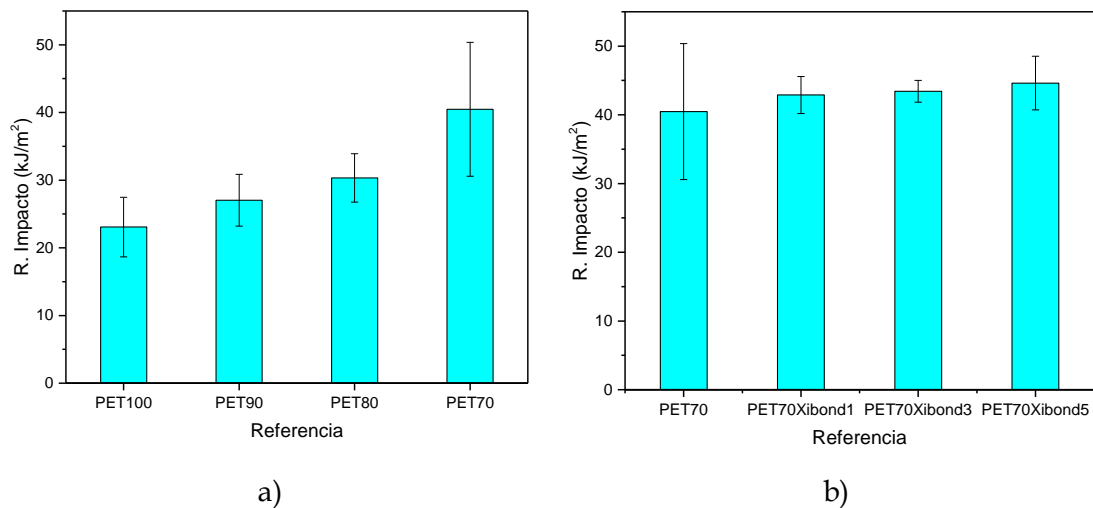


Figura 23. Gráfico de barras correspondiente a la variación de la energía de impacto Charpy en función de a) el contenido en % en peso de bioPA en las mezclas bioPET/bioPA y b) el contenido de compatibilizante Xibond™ 920 en la mezcla bioPET/bioPA con un 30 % en peso de bioPA.

IV.2. Caracterización de la morfología de las mezclas de bioPET/bioPA.

En este apartado se muestran las morfologías obtenidas por microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM) correspondientes a las mezclas bioPET/bioPA con y sin compatibilizantes. En la Figura 24 se muestran las morfologías obtenidas a 1000 aumentos de cada una de las mezclas de bioPET/bioPA sin compatibilizante. En la Figura 24a se puede ver observar la morfología de fractura correspondiente a la muestra PET100 en la que se observa una superficie a diferentes profundidades, muy lisa y con líneas muy rectas; estas morfologías son características de una fractura frágil, morfología que también es mostrada para un PET por *McLaughlin et al.* [30]. Por otro lado, en la Figura 24b representa la morfología de la mezcla PET90 (con un 10% en peso de bioPA), que ofrece un aspecto muy similar, también propia de una fractura frágil y con poca o escasa deformación plástica. En este caso se puede observar una mayor rugosidad sobre la superficie, siendo esta causada por la dispersión de pequeñas esferas (en forma de gotas) de bioPA embebidas en la matriz polimérica de bioPET. Esta morfología en forma de gotas dispersas es un signo que evidencia la inmiscibilidad de ambos polímeros.

En la Figura 24c se muestra la imagen FESEM de la mezcla PET80 (con un 20% en peso de bioPA), la cual tiene un aspecto muy diferente respecto las dos anteriores, ya que se ve una fractura mucha más uniforme en la que ya no se pueden ver los rasgos de fragilidad (superficies planas y poco rugosas), ya que con el incremento del contenido de bioPA, incrementa la tenacidad o capacidad de absorción de energía en el impacto, tal y como se ha descrito previamente. Al haber mayor cantidad de bioPA, se produce un fenómeno de coalescencia de las microgotas que da lugar a la formación de gotas dispersas, pero aún no son claramente detectables mediante la técnica FESEM. Además, también se observan huecos en la superficie, los cuales están provocados por las gotas/esferas de bioPA al ser separadas de la matriz polimérica en el momento que el material se rompe en el ensayo de impacto. Este fenómeno es debido a la falta de interacción química por enlaces secundarios entre las moléculas del bioPET y la bioPA

IV. Resultados y discusión

que provocan un despegue total de las gotas/esferas de bioPA durante el impacto. Por último, en la Figura 24d se muestra la imagen FESEM obtenida para la mezcla PET70 (30 % en peso de bioPA), en la cual, se aprecia, con mucha mayor claridad la morfología que empieza a intuirse en la Figura 24c, pero el tamaño de las gotas/esferas de bioPA es más elevado, debido a una mayor concentración de bioPA en la mezcla, debido a la coalescencia de las microgotas dispersas en la matriz de bioPET, tal y como hacen referencia A.M. Torres-Huerta *et al.* [31]. Con ello, tanto el diámetro de las esferas como el de los huecos son más grandes en las zonas donde las partículas han sido arrancadas, cuando se produce la fractura al ser sometidas al ensayo de impacto.

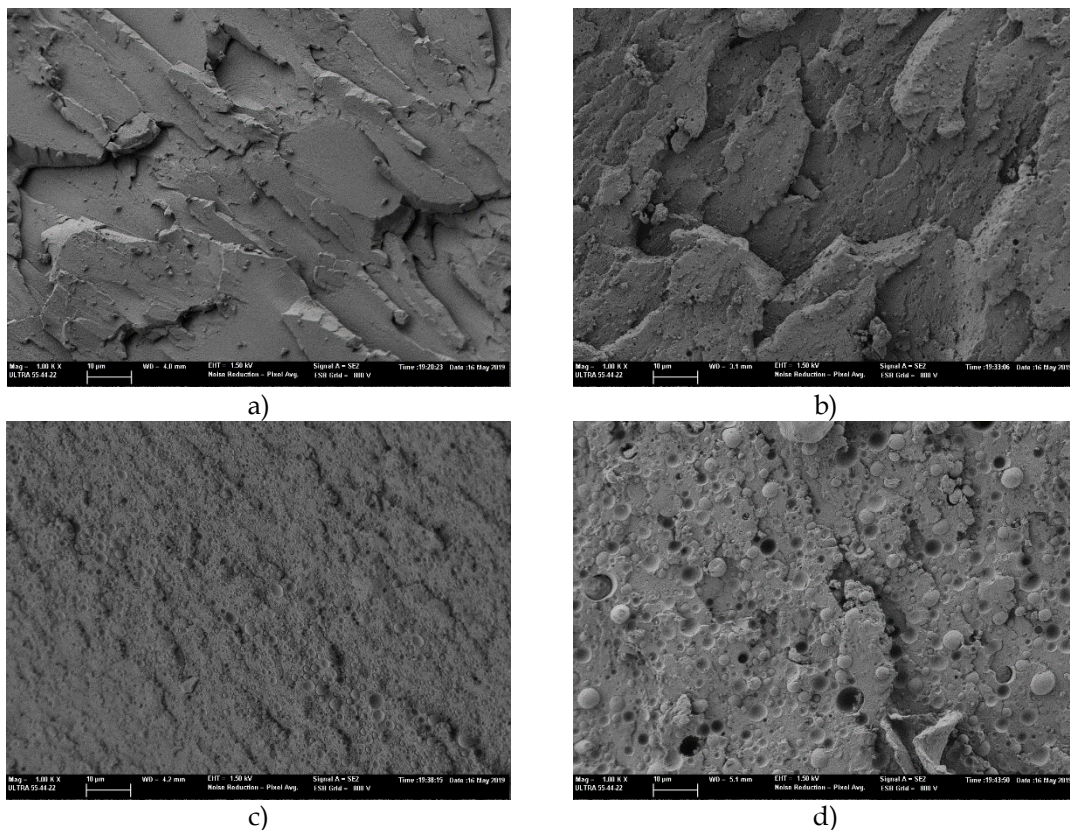


Figura 24. Imágenes FESEM (1000x) de las morfologías de las superficies de fractura por impacto correspondientes a a) PET100, b) PET90, c) PET80 y d) PET70.

Las morfologías obtenidas con la incorporación del agente compatibilizante a las mezclas se muestran en la Figura 25, en la cual se muestran el efecto del compatibilizante

IV. Resultados y discusión

en las tres proporciones utilizadas. En estas imágenes, se pueden observar una fractura menos frágil, además de que la dispersión de partículas de bioPA es más homogénea, y tienen un tamaño inferior comparadas con la misma mezcla no compatibilizada. Entre las tres micrografías no se aprecian grandes diferencias, por lo que no es fácil determinar qué proporción podría ser más adecuada. No obstante, el análisis de la morfología de fractura mediante FESEM pone de manifiesto la mejora de la interacción entre ambos polímeros con el empleo del compatibilizante, ya que se reduce la tensión interfacial entre ambos y ello repercute en gotas/esferas de menor dimensión que aportan mayor continuidad a nivel macroscópico al material. Esto es debido a la interacción entre los grupos glicidil con los grupos terminales hidroxilo del bioPET y los grupos amina de la bioPA [32, 33].

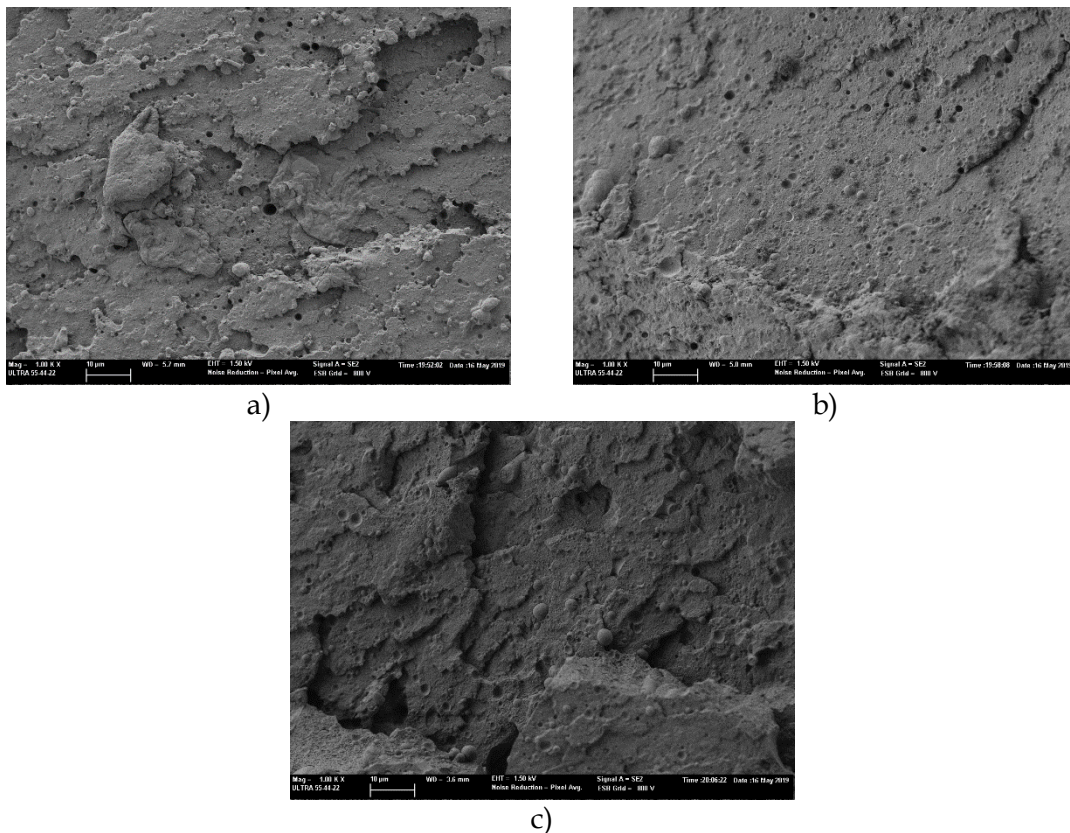


Figura 25. Imágenes FESEM (1000x) de las morfologías de las superficies de fractura por impacto correspondientes a la mezcla bioPET/bioPA con un 30% en peso de bioPA con diferentes contenidos en compatibilizante Xibond™ 920, a) 1 phr, b) 3 phr y c) 5 phr.

IV. Resultados y discusión

Para poder observar mejor el efecto del compatibilizante en la Figura 26 se muestran dos imágenes FESEM a 10.000 aumentos. En esta figura se puede observar cómo en la mezcla que no lleva compatibilizante (Figura 26a) las gotas/esferas de bioPA son de grandes dimensiones, además entre la fase dispersa y la fase matriz de bioPET se observan unos grandes huecos sin apenas uniones entre ambos materiales. Además, en los huecos presentes en la fase matriz debidos a la separación de las esferas de bioPA no hay presencia de ningún tipo de resto de bioPA por lo que se puede decir que la interacción entre ambos materiales es muy reducida o inexistente. Por otro lado, en la imagen FESEM correspondiente a la mezcla compatibilizada con Xibond™ 920 (Figura 26b), se puede observar una cierta unión/adhesión en la entrecara de ambos materiales, además que las esferas de bioPA tienen un tamaño menor que las que se observan en la mezcla no compatibilizada; las gotas tienen una morfología menos esférica y se encuentran más aplanadas y con un menor hueco entre estas y la matriz de bioPET. Este comportamiento es también observado en otros trabajos donde se mezcla bioPET con otros polímeros inmiscibles, como el PLA, PP o quitosano. En estos trabajos se puede observar también la diferencia de comportamiento entre las mezclas no compatibilizadas y las compatibilizadas [31, 34, 35].

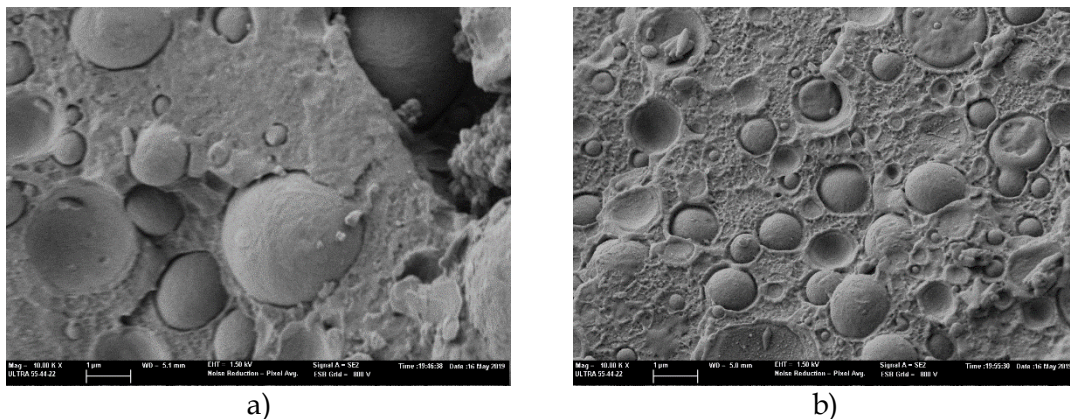


Figura 26. Imágenes FESEM (10.000x) de las morfologías de la mezcla bioPET/bioPA con un 30% de bioPA a) sin compatibilizante. b) con 3 phr compatibilizante (Xibond™ 920).

IV. Resultados y discusión

IV.3. Propiedades térmicas de las mezclas bioPET/bioPA.

En este apartado se van a mostrar los resultados obtenidos mediante las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) e índice de fluidez (MFI)

Con la técnica DSC es posible obtener las diferentes transiciones térmicas que experimenta el material al aplicarle gradientes de temperatura, es decir, la transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización en frío (T_c) y la temperatura de fusión (T_m). En la **Tabla 3** se muestra las temperaturas que suceden estas transiciones al igual que las entalpías de cristalización y de fusión.

Tabla 3. Resumen de las propiedades térmicas de las mezclas de bioPET/bioPA obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido, DSC.

| Referencia | bioPET | | | | | | bioPA | | |
|--------------|------------|---------------|-----------------------|--------------------|------------|--------------|--------------------|------------|--------------|
| | T_g (°C) | T_{cc} (°C) | ΔH_{cc} (J/g) | ΔH_m (J/g) | T_m (°C) | χ_c (%) | ΔH_m (J/g) | T_m (°C) | χ_c (%) |
| PET100 | 75,2 | 133,2 | 27,6 | -31,8 | 248,2 | -22,7 | - | - | - |
| PET90 | 75,8 | 121,9 | 11,7 | -27,5 | 248,8 | -21,8 | -2,4 | 202,5 | -9,8 |
| PET80 | 75,6 | - | - | -25,3 | 241,6 | -22,6 | -4,9 | 202,4 | -10 |
| PET70 | 79,4 | - | - | -19,5 | 246,7 | - 19,90 | -12,4 | 201,9 | -16,9 |
| PET70Xibond1 | 78,3 | - | - | -19,1 | 247,9 | -19,7 | -8,8 | 202,4 | -12,1 |
| PET70Xibond3 | 78,6 | - | - | -18,4 | 247,6 | -19,3 | -8,7 | 202,5 | -12,2 |
| PET70Xibond5 | 77,3 | - | - | -16,2 | 248,1 | -17,3 | -7,1 | 203,1 | -10,2 |

La entalpia de cristalización en frío del bioPET es de 27,6 J/g y la de fusión es de 31,8 J/g. El signo negativo expresa que es un proceso endotérmico, ya que, para fundir el material, se necesita aporte de energía y romper la estructura fuertemente empaquetada en forma de esferulitas o cristalitas. Este valor de entalpia disminuye

IV. Resultados y discusión

según se va aumentando la proporción de bioPA en la mezcla. Esto se debe a que la masa de bioPET es menor debido al contenido de bioPA, por lo que se necesita menos energía para fundirlos (efecto dilución).

Al añadir el compatibilizante a la mezcla, al igual que al añadir la proporción del compatibilizante, de nuevo las entalpías disminuyen hasta alcanzar un valor de 16,2 J/g. Respecto a las temperaturas de fusión, la temperatura de pico de fusión del bioPET es de 248,2 °C y, aunque experimenta ligeras variaciones según la composición, estas no son significativas al incorporar bioPA en las mezclas; no obstante, sí que se aprecia esta ligera disminución de unos pocos grados, volviendo a aumentar sutilmente al añadir compatibilizante y aumentar la proporción de este en la mezcla.

Por último, destacar que el porcentaje de cristalinidad ($\% \chi_c$) del bioPET es del 22,7 %, alcanzando un valor de 19,9 % cuando el contenido de bioPA en la mezcla es de 30 % en peso. Cuando se incorpora el agente compatibilizante a la mezcla, la cristalinidad disminuye hasta un valor de 17,3 %. Por tanto, es posible afirmar que la bioPA disminuye la cristalinidad del bioPET, al igual que la adición de Xibond™ 920 como compatibilizante. Por lo que la incorporación de poliamida al bioPET dificulta el proceso de cristalización, por lo que al añadir Xibond™ 920 como la interacción de la bioPA con el bioPET es mayor esta disminución de cristalinidad se ve incrementada. Esta reducción de cristalinidad está relacionada con la formación de cristales con más imperfecciones ya que la interacción entre ambos polímeros en presencia del agente compatibilizante, conduce a ciertas interacciones a nivel molecular que dificultan la formación de cristales perfectos. Este fenómeno también se explica en otros trabajos, en los que relatan la disminución de la cristalinidad en mezclas, en uso de compatibilizantes es debido a una interacción más intensa entre cadenas poliméricas provocando una menor creación de cristales y un tamaño mayor imperfecciones en estos [36-38].

Al analizar la cristalinidad y la fusión de la poliamida se puede observar que en la mezcla que contiene un 10% en peso de bioPA, la temperatura de fusión es de 202,5 °C. Este valor experimenta ligeros cambios según se incrementa la cantidad de bioPA a

IV. Resultados y discusión

la mezcla; no obstante, estas variaciones son insignificantes ya que se mantienen prácticamente constante incluso cuando se añade agente compatibilizante a la mezcla.

Con relación a las entalpías de fusión de la bioPA, sí que varía en cierto modo desde los 2,4 J/g al añadir un 10% en peso de bioPA hasta 12,4 J/g, cuando el porcentaje de bioPA en la mezcla es de un 30% en peso. Esto se debe a una mayor cantidad de bioPA en la mezcla que requiere mayor energía para ser fundida. Por otro lado, las entalpías disminuyen al aumentar la cantidad de compatibilizante en las mezclas, por lo que podemos apreciar que el agente compatibilizante reduce el grado de cristalinidad ($\% \chi_c$) de la bioPA. Al añadir compatibilizante en la mezcla las entalpías descienden hasta valores de 7 – 8 J/g, no observándose una clara tendencia en función de la proporción en la que se añade el agente compatibilizante. Este fenómeno es idéntico al descrito en la cristalización del bioPET. Con el empleo de agente compatibilizante, se intensifican las interacciones entre las cadenas de bioPET y bioPA a través de las reacciones de los grupos glicidil metacrilato (GMA) con los grupos terminales del poliéster (-COOH y -OH) y los grupos terminales característicos de la poliamida (-COOH y -NH₂). Estas interacciones dificultan la formación de cristales perfectos y ellos influye en la cantidad de fase cristalina que se forma en el material.

Con relación a la cristalinidad, el porcentaje de cristalinidad de la bioPA ($\% \chi_c$) es de 9,8% cuando la bioPA se encuentra en la mezcla en un 10% en peso; esta cristalinidad va aumentando según se incrementa la cantidad de bioPA hasta alcanzar un valor de 16,9%. Este incremento se produce por la mayor disponibilidad de material para cristalizar, relacionada con la coalescencia de microgotas de fase dispersa de bioPA en la matriz de bioPET. Como se ha indicado anteriormente, el efecto del agente compatibilizante sobre la cristalinidad es una reducción de la misma por la formación de cristales más imperfectos, alcanzando un valor del 12% para los diferentes contenidos en compatibilizante.

Para observar de forma gráfica estas consideraciones, se muestran las transiciones térmicas en forma de termograma DSC de modo que el eje y muestra el flujo de calor (mW) frente a la temperatura (°C) en el eje x. Los picos que se observan hacia abajo corresponden a procesos endotérmicos, con valores de entalpia negativos. Por el

IV. Resultados y discusión

contrario, los picos hacia arriba corresponden a procesos o reacciones exotérmicas, adquiriendo valores de entalpia positivos. El área que encierran la curva cuantifica la energía necesaria para que transcurra un determinado proceso térmico (fusión, cristalización, etc.), absorbiendo o desprendiendo energía. De este modo los picos de cristalización se muestran como picos exotérmicos, y los de fusión corresponden con picos endotérmicos.

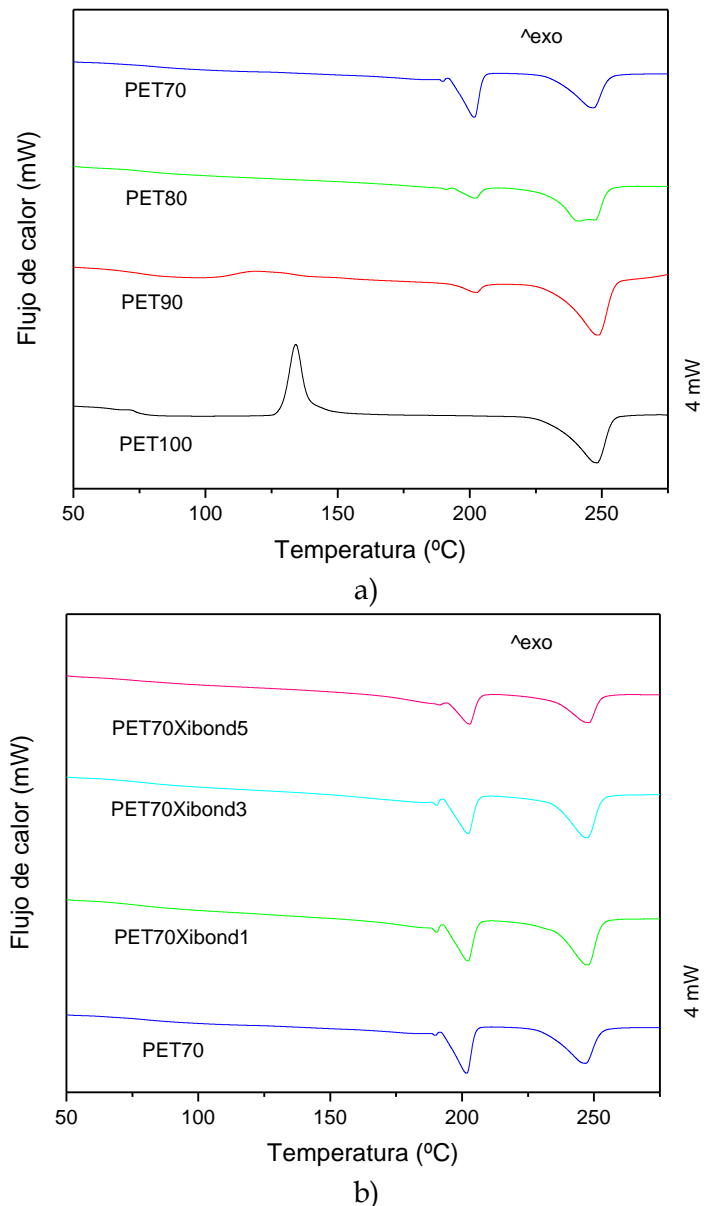


Figura 27. Termogramas DSC correspondientes las mezclas de bioPET/bioPA en función de a) el contenido en % en peso de bioPA en las mezclas bioPET/bioPA y b) el contenido de compatibilizante Xibond™ 920 en la mezcla bioPET/bioPA con un 30 % en peso de bioPA

IV. Resultados y discusión

En relación con las transiciones vítreas (T_g), como no suponen un cambio de estado, no llevan asociada una entalpía o calor latente. Es por ello que no se identifican como picos sino más bien como un cambio en la línea base, pero en el caso de los gráficos representados para estas mezclas (Figura 27), no se visualiza fácilmente la transición vítrea debido a la baja señal que aporta (un cambio en la capacidad calorífica de baja magnitud, comparado con la energía asociada a los procesos de fusión y cristalización). Los termogramas DSC que se muestran en la Figura 27, corresponden al primer ciclo de calentamiento, para mostrar las transiciones antes de borrar la memoria térmica del material, ya que más adelante se quiere estudiar la cristalización del bioPET. Por lo tanto, si se borra la memoria no se puede observar el porcentaje de cristalización del material tras el procesado.

En estos termogramas DSC se puede observar que el 100% bioPET muestra un pico de cristalización en frío sobre los 130 °C, que deja de ser visible a medida que se incorpora bioPA a la mezcla con bioPET. Esto se debe a que la bioPA reduce la máxima cristalinidad que puede alcanzar el bioPET durante el procesado. El pico de cristalización en frío que muestra el bioPET 100% se debe a un enfriamiento rápido que impide los procesos de difusión necesarios para que las cadenas de PET se ordenen de forma empaquetada, formando zonas cristalinas. Por ello, a temperaturas relativamente moderadas (inferiores a la de fusión), se producen las condiciones adecuadas para que el incremento de la movilidad de las cadenas poliméricas y ello permite que las cadenas se reordenen formando una estructura más empaquetada y, en consecuencia, más cristalina. Por otro lado, si se presta atención a las temperaturas de fusión del bioPET se puede apreciar que permanecen prácticamente invariables, pero se puede distinguir un ligero desplazamiento de estas hacia la izquierda del gráfico; es decir, que disminuye su valor en unos grados, según se incrementa el porcentaje de bioPA en las mezclas. Otro cambio que se puede apreciar es la aparición de un doble pico de fusión sobre los 200 °C, perteneciente a la bioPA. El doble pico se puede justificar debido a que esta está compuestas por diferentes tipos de cristales (α , β y γ) con puntos de fusión ligeramente diferentes, aunque estos están prácticamente solapados.

IV. Resultados y discusión

Al observar las entalpías de fusión del bioPET, al añadir bioPA se puede apreciar que los picos son más pequeños, lo que es equivalente a una menor entalpía de fusión (efecto dilución por mezclado). Por el contrario, el área e intensidad de los picos de fusión correspondientes a la bioPA aumentan (mayor entalpía de fusión). Esto es debido a las proporciones de ambos en las mezclas.

En la Figura 27b se puede observar los comportamientos de la mezcla que contiene un 30% de bioPA con diferentes proporciones de compatibilizante. La curva DSC inferior corresponde a la mezcla sin compatibilizante y va aumentando la proporción de forma ascendente, de modo que la curva superior pertenece a la mezcla que contiene 5 phr de Xibond™ 920. Lo que se puede apreciar es que en estas curvas se visualizan ambos picos de fusión, pertenecientes a la bioPA y al bioPET, pero según se añade mayor contenido de compatibilizante se desplazan ligeramente hacia la derecha, es decir aumentando ligeramente las temperaturas de fusión características de cada uno de los polímeros en la mezcla. Por el contrario, al observar el tamaño de los picos, se observan mayores diferencias que en las temperaturas ya que todas las composiciones presentan un 70% en peso de bioPET y un 30% de bioPA.

Además de la caracterización de las transiciones térmicas, se ha llevado a cabo la caracterización del proceso de degradación a altas temperaturas mediante el empleo de análisis termogravimétrico (TGA). En los ensayos TGA, se estudia la pérdida de masa de cada material al someterlo a un programa de temperatura (creciente o isotérmico). Este descenso de masa es debido a la degradación del material, de modo que las cadenas poliméricas se rompen en cadenas de menor peso molecular, obteniéndose moléculas gaseosas que escapan del crisol utilizado, de modo que la masa en estado sólido o líquido disminuye.

Esta técnica aporta información de gran utilidad para evaluar la estabilidad térmica de los materiales estudiados. Los parámetros más relevantes que se obtienen en esta técnica son el inicio de la degradación y el punto de máxima velocidad de degradación o reacción de descomposición. Con relación al inicio de la degradación se contempla la temperatura a la cual se produce una pérdida de masa del 5% ($T_{5\%}$). En cuanto a la máxima velocidad de degradación, esta se obtiene a través del pico de la

IV. Resultados y discusión

derivada (DTG) y se denota como T_{max} , y representa la temperatura a la cual se produce la mayor variación de peso con la temperatura. En la **Tabla 4** se muestran los parámetros más relevantes correspondientes a la degradación de las mezclas bioPET/bioPA con y sin compatibilizante.

Tabla 4. Resumen de las propiedades de degradación de las mezclas de bioPET/bioPA obtenidas mediante análisis termogravimétrico, TGA.

| Referencia | $T_{5\%}$ (°C) | T_{max} (°C) |
|--------------|----------------|----------------|
| PET100 | 382,6 | 452,6 |
| PET90 | 392,8 | 450,4 |
| PET80 | 393,2 | 443,7 |
| PET70 | 397,4 | 441,1 |
| PET70Xibond1 | 399,3 | 442,6 |
| PET70Xibond3 | 403,7 | 446,9 |
| PET70Xibond5 | 398,1 | 441,8 |

El valor de temperatura de degradación al 5 % de pérdida de masa va aumentando según aumenta la concentración de bioPA en la mezcla, por lo que la bioPA aporta estabilidad térmica al material ya que retarda el inicio de la degradación de este. Esto se debe a que la temperatura de inicio de degradación de la poliamida 10,10 según S. Jiang *et al.* [39], es de 419,2 °C. Este valor es superior a la de bioPET, de modo que compensa la temperatura de inicio de la degradación de este, estabilizando térmicamente las mezclas bioPET/bioPA. Por otro lado, si observamos la evolución de las temperaturas en la que la velocidad de degradación es máxima es posible apreciar que estas disminuyen ligeramente según se aumenta la concentración de bioPA en las mezclas; esto significa que la poliamida estabiliza el comienzo de la degradación, pero acelera el proceso de degradación a temperaturas más elevadas. Es decir, una vez iniciada la degradación esta se produce hasta su totalidad de forma mucho más rápida.

Cuando se incorpora el compatibilizante a las mezclas es posible identificar que el inicio de la degradación se retrasa, es decir las temperaturas al 5% de degradación son más elevadas, en el caso de la adición de 1 phr y 3 phr de Xibond™ 920. Por el contrario,

IV. Resultados y discusión

con la adición de 5 phr, esta temperatura se ve disminuida de nuevo; por lo tanto, se puede decir que, de forma global, el compatibilizante retrasa el proceso de degradación, hasta que la mezcla se satura, es decir no admite mayor proporción de compatibilizante, y la adición de este no mejora las propiedades térmicas del material. Con relación a la temperatura de máxima velocidad de degradación, cuando se incorpora el compatibilizante a las mezclas también aumenta, excepto en el caso de 5 phr de Xibond™ 920, por lo que, en este caso, el compatibilizante también ayuda a la estabilidad térmica de los materiales obtenidos, pero es importante emplearlo en la proporción adecuada.

Por último, a continuación, se muestran los resultados obtenidos al realizar el ensayo de fluidez (MFI), los cuales aportan información sobre la viscosidad de los materiales y, de forma indirecta, de las propiedades mecánicas del material, ya que a una mayor fluidez significa una menor viscosidad y esta es debida a unas cadenas poliméricas de menor longitud o peso molecular. Evidentemente, la longitud de las cadenas poliméricas es un parámetro crítico que afecta a las propiedades mecánicas y térmicas, como a la cristalinidad y ordenación de las cadenas. Los resultados de la fluidez se resumen en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Valores del índice de fluidez (MFI) de las mezclas de bioPET/bioPA sin compatibilizar y compatibilizadas con diferentes cantidades de Xibond™ 920.

| Referencia | Índice de fluidez (g/10 min) |
|--------------|------------------------------|
| PET100 | 72,9±8,7 |
| PET90 | 65,2±6,2 |
| PET80 | 44,8±4,2 |
| PET70 | 49,7±10,1 |
| PET70Xibond1 | 44,7±5,5 |
| PET70Xibond3 | 37,2±4,0 |
| PET70Xibond5 | 33,0±2,1 |

A partir de los resultados que se muestran en la **Tabla 5**, se puede apreciar que la fluidez disminuye a medida que aumenta el contenido de bioPA en las mezclas, de modo que el bioPET 100% muestra un MFI de 72,9 (g/10 min) y este valor disminuye hasta 49.7 (g/10 min) al añadir un 30 % en peso de bioPA. Este hecho se debe a la mayor

IV. Resultados y discusión

viscosidad de la bioPA y a las posibles interacciones en el estado fundido que incrementan la viscosidad del fundido.

Un comportamiento similar se observa en la mezcla que contiene un 30% de bioPA, cuando se le añade compatibilizante. Como se ha descrito previamente, el compatibilizante interviene de forma directa en las posibles interacciones entre las cadenas, pudiendo reaccionar con ambos grupos terminales presentes en el bioPET (-COOH y -OH) y en la bioPA (-COOH y -NH₂). Con ello, además, del fenómeno de extensión de cadena típico de este tipo de aditivo, es posible que se formen copolímeros en bloque con cadenas de bioPET y cadenas de bioPA y, además, también pueden producirse fenómenos de ramificación en las cadenas poliméricas. Todos estos fenómenos producen un incremento de viscosidad ya que la movilidad de las cadenas poliméricas en el fundido se ve restringida. Por ello, la fluidez disminuye progresivamente con el contenido de Xibond™ 920 hasta alcanzar un valor de 33,0 (g/10 min). En consecuencia, el compatibilizante también influye en la fluidez del material y por lo tanto en su viscosidad.

IV.4. Comportamiento termomecánico de mezclas bioPET/bioPA.

En este apartado se van a mostrar y discutir los resultados obtenidos tras realizar los ensayos termomecánicos (TMA) y ensayos mediante caracterización térmica mecánico-dinámica (DMTA).

Con la técnica DMTA se pueden obtener la evolución del módulo de almacenamiento (E' o G' según las condiciones de trabajo), así como el factor de pérdidas dinámicas o $\tan \delta$ que representa la energía que se disipa con relación a la energía que almacena el sistema.

El módulo de almacenamiento (E') representa la naturaleza de sólido elástico del material estudiado (de hecho, el término almacenamiento deriva de la capacidad de los sólidos elásticos para almacenar energía). En consecuencia, si este aumenta, también se incrementa la rigidez del material. Por el contrario, si disminuye ello indica una pérdida de la naturaleza sólida del material, con mayor viscoelasticidad.

Con relación al factor de pérdidas, también denominado factor de amortiguamiento ($\tan \delta$), este representa cómo varía el cociente entre el módulo de pérdidas (E'') y el módulo de almacenamiento (E') modo que si este cociente aumenta, el material presenta mayores pérdidas ya que su naturaleza viscoelástica se ve incrementada; por el contrario, una disminución del factor de pérdidas, indica una mayor rigidez en el materia, es decir, un comportamiento de sólido elástico más intenso.

En la Figura 28 se muestran los gráficos DMTA de las mezclas bioPET/bioPA en función del contenido de bioPA en las mezclas. En particular, la Figura 28a muestra la evolución del módulo de almacenamiento (E') y la Figura 28b indica la variación del factor de pérdidas ($\tan \delta$) con la temperatura.

IV. Resultados y discusión

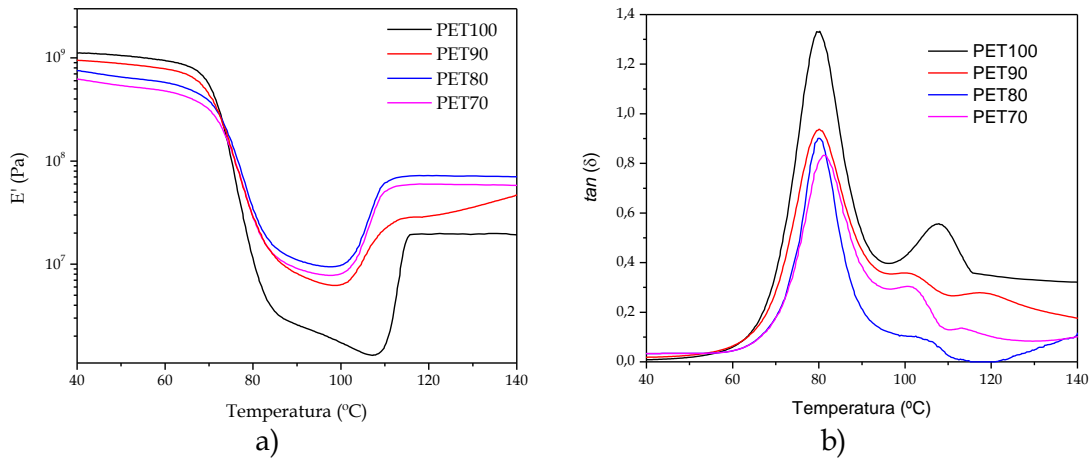


Figura 28. Graficas correspondientes a los resultados obtenidos mediante caracterización DMTA en mezclas de bioPET/bioPA con diferente % en peso de bioPA a) Modulo almacenamiento E' y b) factor de amortiguamiento.

Al observar lo que ocurre con el módulo de almacenamiento de cada material (Figura 28a), es posible identificar que disminuye para todas las composiciones en un primer instante, pero posteriormente vuelve a subir, aunque los valores finales no coinciden con los iniciales. La primera disminución (entre 65 °C y 85 °C) se debe a una relajación de tipo α en el material, que se corresponde con la transición vítrea del material (T_g). En este salto, el material pasa de valores de módulo muy altos a valores dos o tres órdenes de magnitud inferiores evidenciando que hay un cambio en la rigidez del material, de ahí, que este salto se asocie al proceso de transición vítrea. Por el contrario, el incremento en torno a 110 °C se debe a que el material experimenta un proceso de cristalización en frío. Este incremento indica que el enfriamiento que se ha realizado sobre el material es un enfriamiento rápido y, en consecuencia, los procesos de difusión están restringidos, tal y como se ha descrito previamente en el análisis DSC. La difusión está ligada a dos parámetros, fundamentalmente, el tiempo (t) y la temperatura (T). En este tipo de materiales, cuando se alcanza una temperatura determinada, se dan las condiciones de movilidad de cadena polimérica adecuadas para que el proceso de difusión se complete, dando lugar a un proceso de empaquetamiento de las cadenas poliméricas que incrementa la cristalinidad y, en consecuencia, la naturaleza de sólido se ve incrementada. Estas dos transiciones también se pueden apreciar en el gráfico

IV. Resultados y discusión

correspondiente al factor de pérdidas (Figura 28b), pero en este caso se observa en forma de picos, de modo que en el valor máximo de este pico se localiza la temperatura de transición vítrea (T_g) y posteriormente la de cristalización en frío (T_{cc}).

Respecto a la transición vítrea del bioPET, se puede observar que se encuentra alrededor de los 81 °C tomando como criterio el valor de pico en el factor de pérdidas. Al añadir un 10% en peso de bioPA se mantiene en torno a 79-80 °C. Cuando se incorpora un 20% en peso de bioPA esta vuelve a disminuir hasta valores cercanos a 79-80 °C. Finalmente, al añadir un 30% en peso de bioPA la T_g se sitúa en torno a 81 °C. Es evidente que la incorporación de bioPA a bioPET, provoca ligeros cambios en la T_g del bioPET, debido a las posibles interacciones entre los componentes; no obstante, estas variaciones no son realmente significativas y están ligadas a la dispersión de los resultados obtenidos. Con relación al proceso de cristalización en frío, tal y como se ha visto en el análisis DSC, la presencia de bioPA adelanta el proceso de cristalización hacia temperaturas más bajas. En particular, el bioPET 100% presenta un pico de cristalización (T_{cc}) de 112 °C mientras que las mezclas con un 10% y un 30% en peso de bioPA ofrecen valores de temperatura de pico de cristalización alrededor de 106 °C.

Para evaluar la influencia de la incorporación del agente compatibilizante, XibondTM 920, en el comportamiento mecánico-dinámico, se ha realizado la caracterización DMTA de las composiciones con diferente contenido de compatibilizante tal y como se muestra en la Figura 29. En estos gráficos se puede observar que la acción del compatibilizante afecta muy poco a la temperatura de transición vítrea (T_g), y tampoco afecta de manera significativa a los valores de pico correspondientes al proceso de cristalización en frío. La T_g de todas las mezclas compatibilizadas se sitúa alrededor de 80 °C; no obstante, se aprecia un ligero desplazamiento del pico del factor de pérdidas hacia temperaturas más bajas, es decir, disminuye ligeramente a T_g a medida que aumenta la cantidad de compatibilizante utilizado en las mezclas. Por el contrario, el pico en el gráfico del factor de pérdidas, correspondiente a la cristalización en frío se sitúa alrededor de 106 °C, pero este se va desplazando ligeramente hacia valores algo superiores de temperatura.

IV. Resultados y discusión

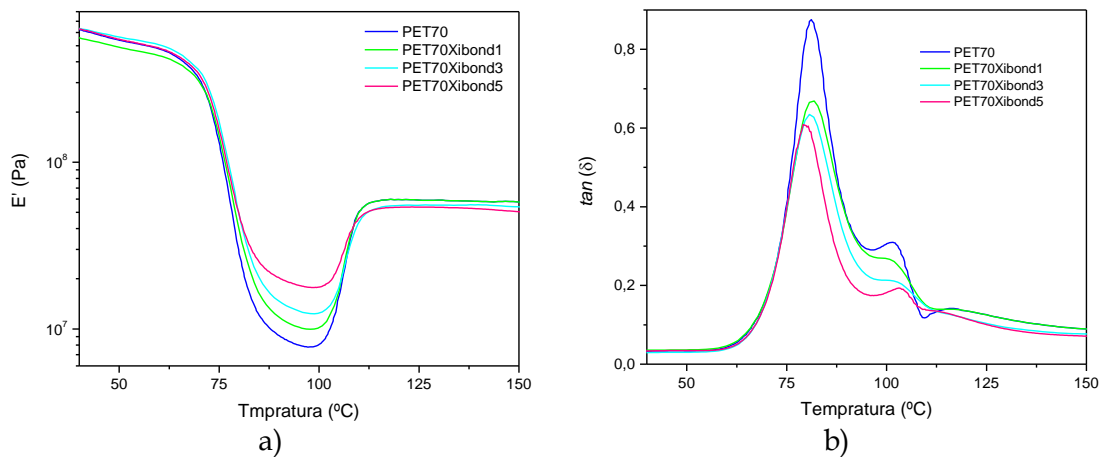


Figura 29. Graficas correspondientes a los resultados obtenidos mediante caracterización DMTA en mezclas de bioPET/bioPA con un 30% en peso de bioPA y diferentes cantidades de compatibilizante Xibond™ 920 a) Modulo almacenamiento E' y b) factor de amortiguamiento.

Finalmente, para completar el estudio del comportamiento térmico-mecánico, se lleva a cabo el estudio de la variación del coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) a partir de los resultados obtenidos mediante análisis termomecánico (TMA). El CLTE se obtiene al representar el cambio dimensional del material con la temperatura, de modo que la pendiente de esta curva es el coeficiente de dilatación térmica.

Esta representación gráfica se muestra en la Figura 30, de modo que en la Figura 30a se muestra la influencia del contenido en bioPA en la variación dimensional con la temperatura para las mezclas bioPET/bioPA. Por otro lado, en la Figura 30b se muestran las curvas TMA para las mezclas bioPET/bioPA con un 30% en peso de bioPA con diferentes proporciones de compatibilizante. En ambos gráficos, se pueden observar dos transiciones: el proceso de transición vítrea (T_g) y el proceso correspondiente a la cristalización en frío (T_{cc}). Antes de la transición vítrea se observa una dilatación prácticamente lineal con el tiempo (incremento proporcional de las dimensiones a medida que aumenta la temperatura). Al alcanzar los 60 °C, se produce un cambio de pendiente muy marcado, tanto mayor cuanto mayor es el contenido en bioPA. Este cambio de pendiente a valores muy elevados indica una pérdida de estabilidad dimensional (el material dilata mucho más con el mismo cambio de temperatura), de ahí que este proceso se asocie con la T_g del material. Al alcanzar 100 °C, se aprecia un cambio

IV. Resultados y discusión

de pendiente (pendiente negativa) que está indicando que el material se vuelve más estable dimensionalmente; ello está directamente relacionado con el proceso de cristalización en frío que experimenta el bioPET. Por encima de 120 °C, de nuevo se observa una dilatación lineal (de mayor magnitud que por debajo de la T_g), que se mantiene hasta que se alcanza la fusión del material.

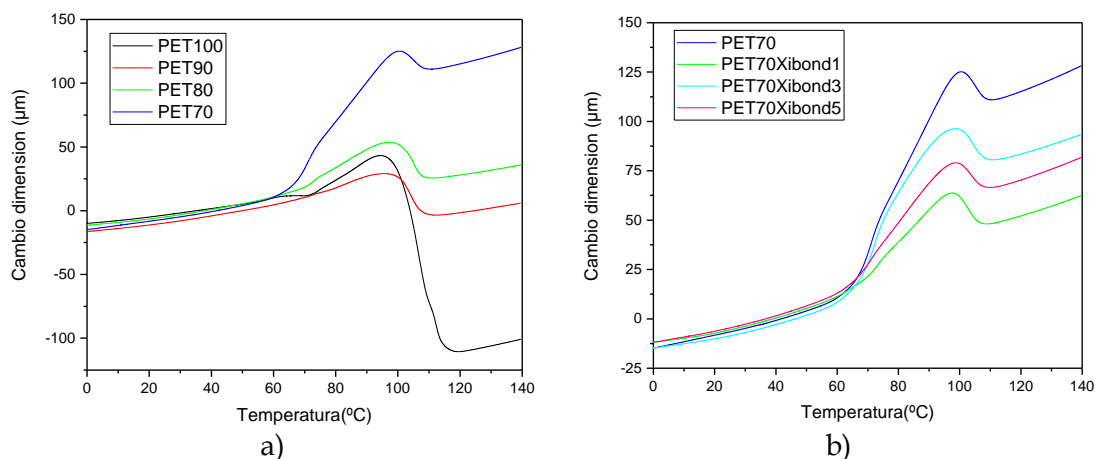


Figura 30. Gráficos TMA (variación dimensional vs temperatura) correspondientes a a) mezclas de bioPET/bioPA con diferentes contenidos de bioPA y b) mezcla de bioPET/bioPA con un 30% en peso de bioPA con diferentes contenidos de agente compatibilizante, Xibond™ 920.

Estos coeficientes de dilatación térmica se muestran en la **Tabla 6**, en la que se observa un aumento de estos desde un valor de 152,4 $\mu\text{m}/\text{m K}$ para el bioPET, hasta un valor de 347,3 $\mu\text{m}/\text{m K}$, para la mezcla que contiene un 30% de bioPA. Este comportamiento era el esperado ya que como se ha visto con otras técnicas, previamente, la incorporación de bioPA produce un incremento de la ductilidad de las mezclas y ello repercute en valores superiores de CLTE. No obstante, el efecto del compatibilizante es interesante en tanto en cuanto, contribuye a una reducción de los valores de CLTE. Así, con un contenido de Xibond™ 920 de 5 phr, el coeficiente de expansión térmica lineal disminuye hasta un valor de 172,4 $\mu\text{m}/\text{m K}$. La misma tendencia ocurre con los coeficientes de expansión térmica después de la transición vítrea, con algunos valores que rompen la tendencia pero que, de forma global, indican que la incorporación de bioPA conduce a una menor estabilidad dimensional mientras que este fenómeno se puede minimizar mediante el empleo de agente compatibilizante, con una reducción

IV. Resultados y discusión

más que notable en los valores del CLTE. De esta manera, el CLTE varía desde los 393,5 $\mu\text{m}/\text{m K}$ para el bioPET hasta 817,3 $\mu\text{m}/\text{m K}$ para la mezcla con un contenido del 30% de bioPA. Estos valores tan elevados, vuelven a reducirse hasta valores de 615,7 $\mu\text{m}/\text{m K}$ en la mezcla con un 30% de bioPA y 5 phr de compatibilizante Xibond™ 920.

Tabla 6. Coeficientes de dilatación térmica (CLTE) de mezclas de bioPET/bioPA sin compatibilizar y con diferentes contenidos de compatibilizante antes y después de la transición vítrea, obtenidos mediante análisis termomecánico (TMA).

| Referencia | CLTE antes de la T_g ($\mu\text{m}/\text{m K}$) | CLTE después de la T_g ($\mu\text{m}/\text{m K}$) |
|--------------|---|---|
| PET100 | 152,4 \pm 12,2 | 393,5 \pm 13,2 |
| PET90 | 162,4 \pm 10,4 | 242,0 \pm 4,9 |
| PET80 | 262,1 \pm 15,1 | 357,2 \pm 6,9 |
| PET70 | 347,3 \pm 23,0 | 817,3 \pm 22,3 |
| PET70Xibond1 | 325,8 \pm 7,0 | 432,1 \pm 5,7 |
| PET70Xibond3 | 163,2 \pm 9,3 | 791,6 \pm 19,4 |
| PET70Xibond5 | 172,4 \pm 2,9 | 615,7 \pm 5,0 |

IV.5. Efecto del tratamiento térmico de recocido (“annealing”) en el comportamiento de las mezclas de bioPET/bioPA.

El tratamiento de recocido es habitual en materiales que experimentan procesos de cristalización en frío ya que estos son muy sensibles a la velocidad de enfriamiento. En primer lugar, considerando la información previa sobre el proceso de cristalización en frío que se ha evidenciado con diferentes técnicas (DSC, TMA, DMTA), se lleva a cabo un estudio preliminar sobre la influencia del tiempo de recocido en las propiedades dinámico-mecánicas de los materiales para determinar las condiciones óptimas de recocido. El recocido se lleva a cabo en condiciones térmicas moderadas de 110 °C, para evitar la acumulación de tensiones internas. El recocido presenta una fuerte influencia sobre la temperatura de transición vítrea (T_g) del material, así como en el proceso de cristalización en frío. Es por ello que, para cuantificar el efecto del tiempo de recocido sobre estas propiedades, se llevó a cabo un estudio mediante DTMA con muestras sometidas a recocidos isotérmicos a 110 °C durante diferentes tiempos (0, 15 min, 30 min, 45 min y 60 min). En la Figura 31 se muestran los resultados obtenidos. Como puede apreciarse, el bioPET que no se ha sometido a ningún proceso de recocido, muestra el comportamiento dinámico-mecánico descrito anteriormente, con una clara transición vítrea situada en torno a 81 °C y un claro proceso de cristalización en frío que se produce entre 110 y 135 °C. A medida que aumenta el tiempo de recocido, se observan tres fenómenos claros en la evolución del módulo de almacenamiento. Por un lado, las curvas se desplazan hacia temperaturas superiores en el rango de la transición vítrea. Esto se debe a que el mayor contenido en zonas cristalinas, afectan o interfieren en la movilidad de las zonas amorfas y ello provoca un aumento de la T_g . Por otro lado, el salto que experimenta el módulo de almacenamiento cada vez es de menor magnitud, a medida que incrementa el tiempo de recocido (menor sensibilidad de las propiedades mecánicas

IV. Resultados y discusión

con la temperatura) y, finalmente, el proceso de cristalización en frío, detectable a partir de 110 °C, va progresivamente desapareciendo hasta que es inexistente en el material recocido durante 60 min.

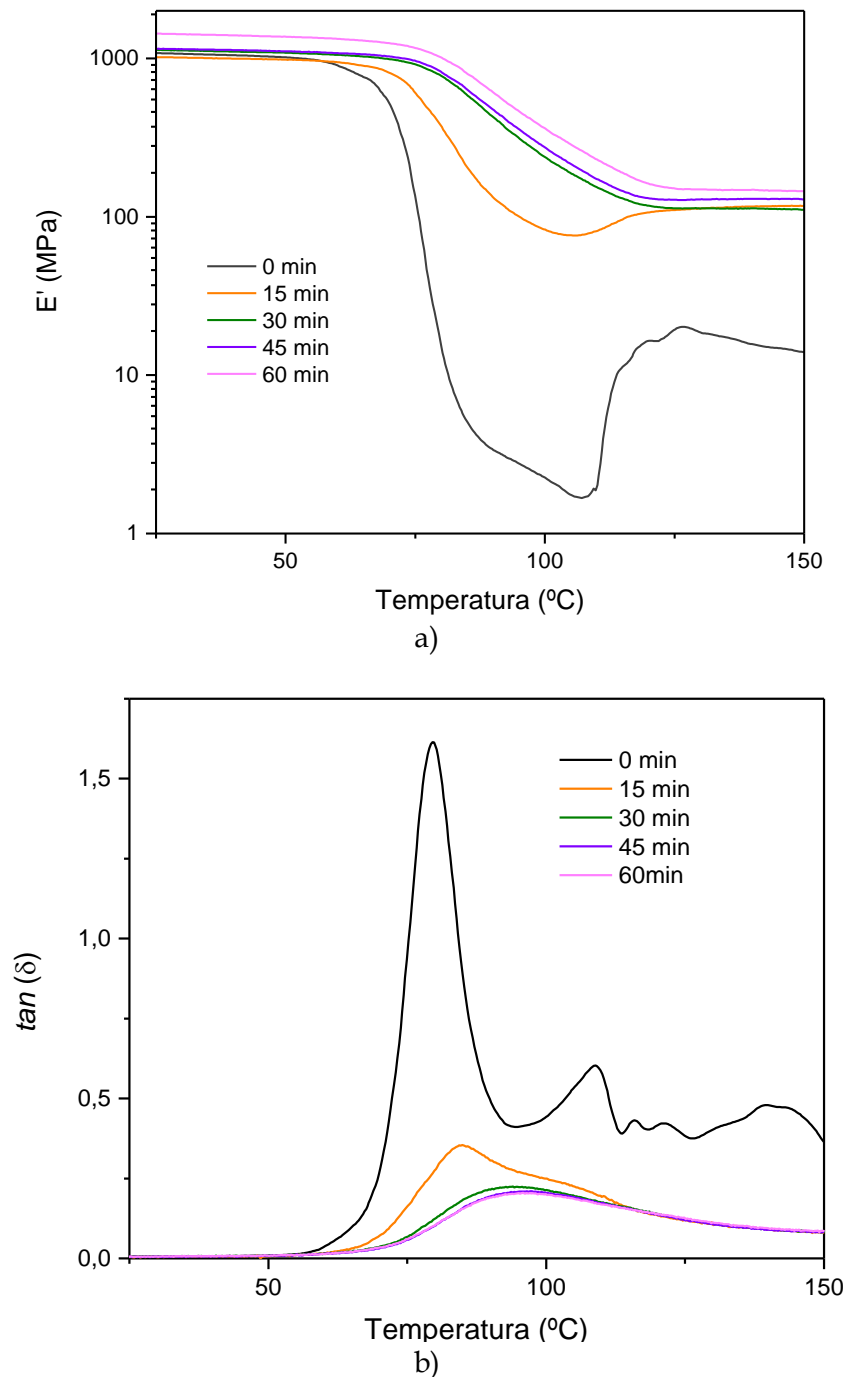


Figura 31. Gráficas correspondientes a los resultados obtenidos mediante caracterización DMTA de bioPET sometido a diferentes tiempos de recocido isotérmico a 110 °C a) Módulo almacenamiento E' y b) factor de amortiguamiento.

IV. Resultados y discusión

Tal y como se aprecia en los gráficos se puede observar que el bioPET ensayado que alcanza el mayor aumento del módulo de almacenamiento es el bioPET que se le realizó el recocido durante 60 min. Con ello, se considera que el recocido debe realizarse a 110 °C durante un tiempo de 60 min, ya que en estas condiciones se asegura la cristalización total del bioPET en las mezclas.

Tras realizar el tratamiento térmico de recocido tal y como se ha indicado, se procede a caracterizar los materiales mecánicamente, con el ensayo de tracción y Charpy, térmicamente mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), con ensayos termomecánicos (TMA) y, finalmente, con ensayos térmicos mecánico-dinámicos (DMTA).

La **Tabla 7**, muestra los resultados comparativos de las propiedades mecánicas (tracción, dureza e impacto) de diversas muestras sin recocido y recocidas. Se puede apreciar que la resistencia máxima disminuye tras realizar el tratamiento, de modo que, en el caso del bioPET pasa de 46,7 MPa a 33,9 MPa, en el caso de la mezcla con un contenido de bioPA del 30% pasa de 41,4 MPa a 29,9 MPa, y la mezcla que incorpora 5 phr de compatibilizante disminuye prácticamente a la mitad, desde los 40,6 MPa a 21,8 MPa. Este comportamiento es bastante evidente, si se tiene en cuenta que la incorporación de bioPA rompe, de alguna manera, la capacidad del bioPET para cristalizar y, en consecuencia, el tratamiento térmico no provoca una mejoría en la tensión de rotura. Con relación al módulo de Young, merece la pena destacar que incrementa en todas las composiciones sometidas al tratamiento térmico de recocido. Así pues, en el caso del bioPET pasa de 518,6 MPa hasta 625,0 MPa tras el proceso de recocido. Esta misma tendencia se aprecia en todas las composiciones que se muestran en la **Tabla 7**. En cuanto al alargamiento, las zonas cristalinas ofrecen mayor resistencia a la deformación y, en todas las composiciones se aprecia una ligera disminución del valor del alargamiento a la rotura o en el punto de fluencia (ϵ_y). Considerando este fenómeno, el alargamiento en el bioPET pasa de 3,87% a un 2,89 %. Como se ha descrito previamente, esto se debe a que el material cuando cristaliza se compacta y se obtiene un estructura más rígida y resistente, pero a la vez más frágil, aumentando el módulo, pero disminuyendo la ductilidad, por lo tanto, disminuyendo el alargamiento a la rotura.

IV. Resultados y discusión

Tabla 7. Resumen del efecto del recocido o “*annealing*” en las propiedades mecánicas de bioPET, mezcla de bioPET/bioPA con un 30% en peso de bioPA y la misma mezcla con un contenido de compatibilizante Xibond™ 920 de 5 phr. Se muestran las propiedades obtenidas en los ensayos de tracción, dureza e impacto.

| Referencia | σ_b (MPa) | E_t (MPa) | ϵ_b (%) | Energía de impacto (kJ/m ²) |
|----------------|------------------|-------------|------------------|---|
| PET100 | 46,7±2,3 | 518,6±52,7 | 3,87±0,30 | 23,1±4,4 |
| PET100_a | 33,9±2,5 | 625,0±57,9 | 2,89±0,22 | 18,2±2,5 |
| PET70 | 41,4±0,6 | 427,7±84,9 | 4,80±0,40 | 40,5±9,9 |
| PET70_a | 29,9±8,2 | 789,3±76,6 | 3,26±0,29 | 46,3±5,0 |
| PET70Xibond5 | 40,6±4,5 | 413,2±75,2 | 6,63±1,94 | 44,6±3,9 |
| PET70Xibond5_a | 21,8±10,1 | 617,4±115,3 | 5,80±2,61 | 40,4±10,0 |

Para visualizar esto de forma más clara se representa gráficamente en un gráfico de barras comparativo, el cual está mostrado en la Figura 32, en la que se aprecia perfectamente como la tensión de rotura o resistencia máxima disminuye tras el tratamiento, el módulo aumenta, y el alargamiento también disminuye. También se puede observar que las tendencias después del tratamiento son las mismas que antes del tratamiento, tanto al aumentar el contenido de bioPA como de Xibond™ 920, por lo que concluimos que el aumento de la cristalización debido al *annealing* se da para todas las mezclas.

IV. Resultados y discusión

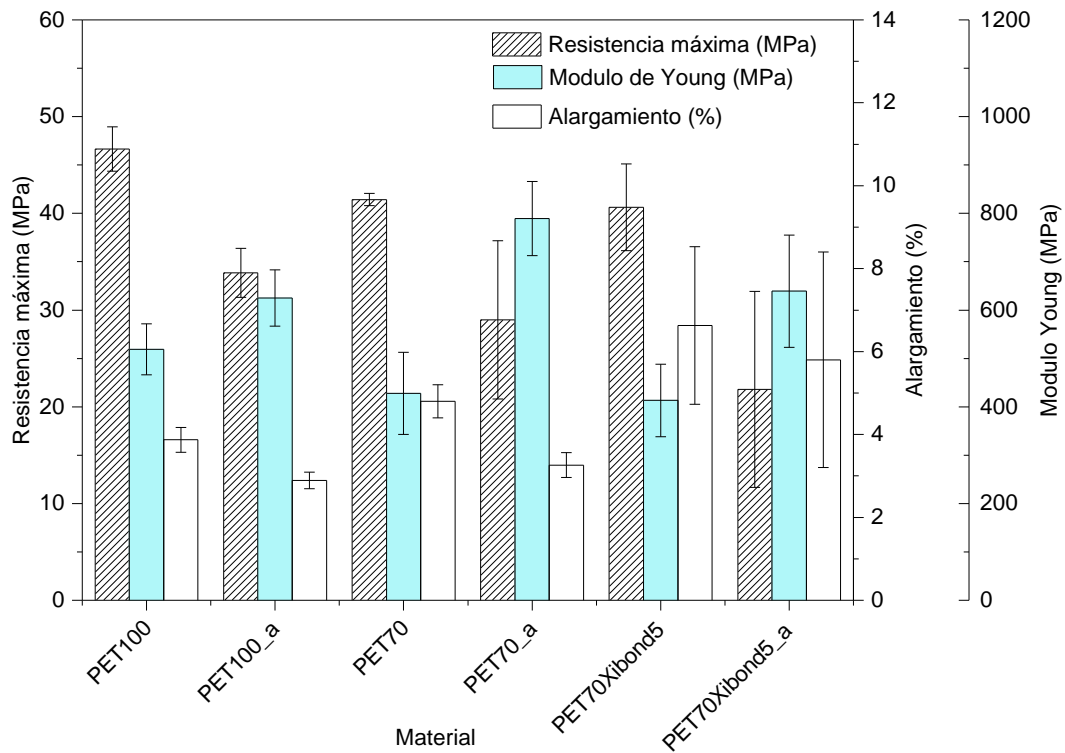


Figura 32. Variación de las propiedades mecánicas a tracción de bioPET, bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) y bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) con 5 phr de compatibilizante Xibond™ 920, sin y con tratamiento de recocido (“annealing”) a 110 °C durante 60 min.

En concordancia con los resultados a tracción, la energía absorbida en el impacto, también disminuye con el recocido ya que esta propiedad está directamente ligada a la tensión y al alargamiento. Como se ha visto, ambos parámetros se ven reducidos por efecto del recocido y, en consecuencia, la energía absorbida en el impacto, también se reduce. En el caso del bioPET esta pasa de 23,1 kJ/m² hasta 18,2 kJ/m² tras el recocido. Esta misma tendencia se aprecia para el resto de las composiciones estudiadas con relación al efecto del recocido. Este comportamiento se puede ver de forma clara cuando los valores se representan gráficamente tal y como se muestra en la **Figura 33**. En este grafico se puede ver que, tras el tratamiento de recocido, disminuye la energía de impacto debido a la rigidez que adopta el material debido a la cristalización, ya que las zonas cristalinas aportan menos ductilidad que las amorfas.

IV. Resultados y discusión

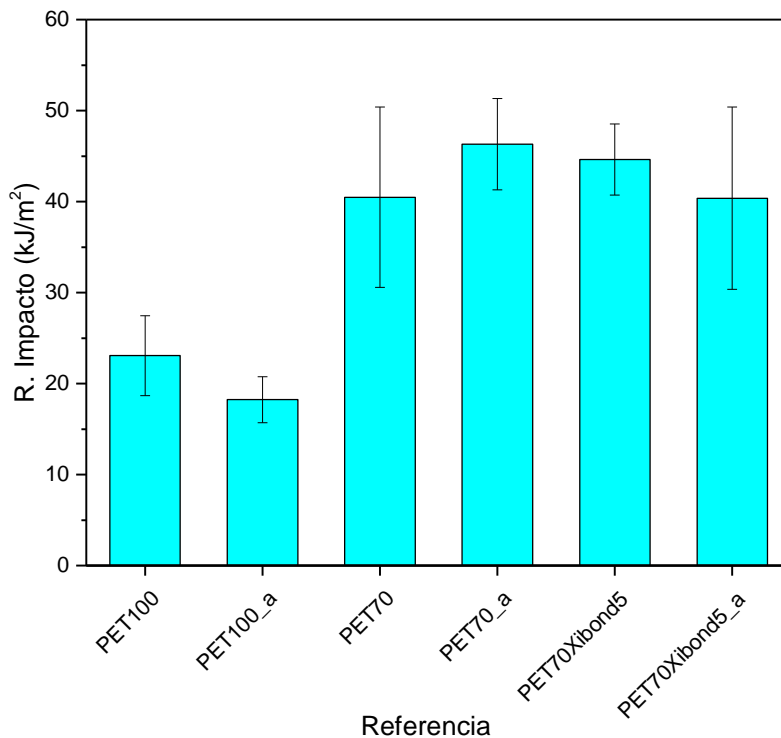


Figura 33. Variación de las propiedades mecánicas a impacto (Charpy) de bioPET, bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) y bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) con 5 phr de compatibilizante Xibond™ 920, sin y con tratamiento de recocido (“annealing”) a 110 °C durante 60 min.

A continuación, se procede a mostrar el efecto del tratamiento de recocido en las propiedades térmicas de los materiales descritos previamente. Para ello, se muestran los gráficos y resultados obtenidos mediante la caracterización a través de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Al representar el flujo de calor frente a la temperatura se obtienen los termogramas de las referencias que se sometieron a tratamiento térmico de recocido o cristalización, y permiten una fácil comparación de los fenómenos inducidos por el tratamiento de recocido. En la Figura 34 se puede observar que en la referencia PET100, que era la única en la que se apreciaba el pico de cristalización en frío, tras el recocido, este pico desaparece; esto se debe a que al realizarse tratamiento térmico de recocido el bioPET adquiere la máxima cristalinidad que le permite por estructura y en presencia del otro polímero. Por otro lado, la temperatura de fusión del bioPET se desplaza hacia valores ligeramente superiores; es decir se necesita una mayor temperatura (aporte de energía) para fundir el material, por lo que el tratamiento mejora

IV. Resultados y discusión

la resistencia térmica del material. Esto es esperable, ya que el contenido de fase cristalina es superior y, por lo tanto, se necesita mayor energía para fundir las zonas cristalinas del material. Con relación a las temperaturas de fusión de la bioPA, se mantiene prácticamente invariables una vez realizado el tratamiento de recocido que antes de ser tratado.

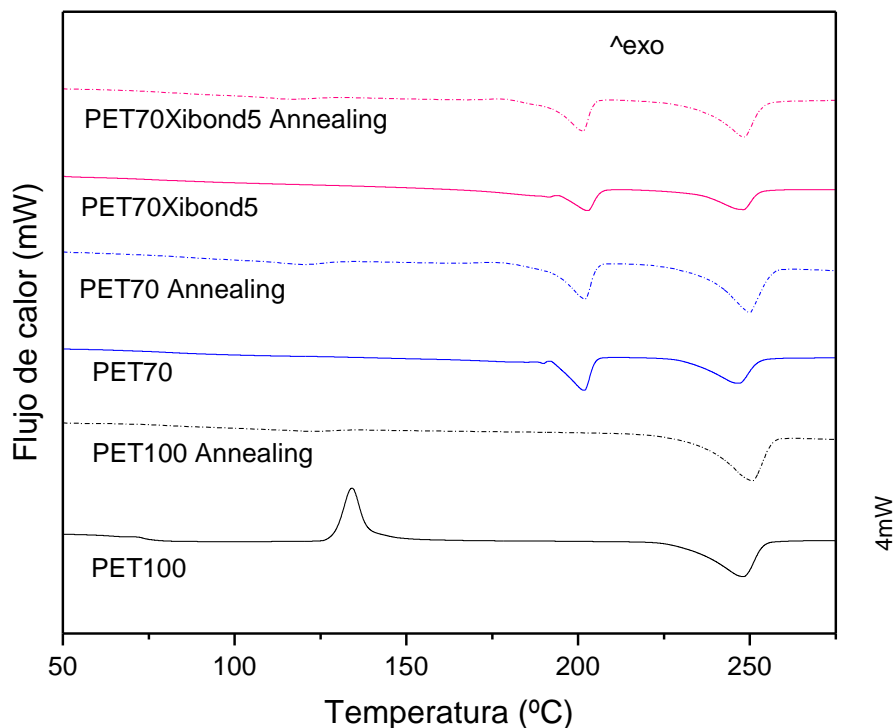


Figura 34. Termogramas DSC correspondientes a bioPET, bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) y bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) con 5 phr de compatibilizante Xibond™ 920, sin y con tratamiento de recocido (“*annealing*”) a 110 °C durante 60 min.

En la **Tabla 8** se muestran, de forma cuantitativa, los principales valores y transiciones térmicas de los materiales sometidos al tratamiento térmico de recocido. Debido al incremento de cristalinidad, la fase amorfa representa menor fracción en volumen, y, en consecuencia, la sensibilidad de la técnica DSC no es suficiente para detectar un salto de línea base claro. Incluso en el bioPET 100% sin recocer, la señal que aporta sobre la T_g es de muy baja magnitud.

IV. Resultados y discusión

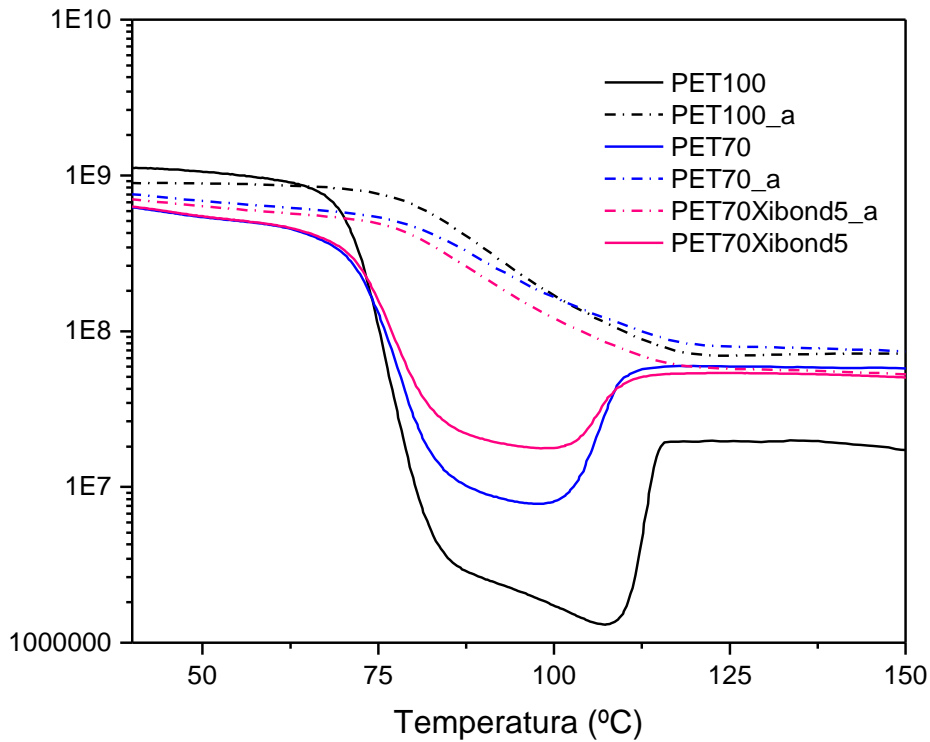
Como se ha comentado anteriormente, la cristalización en frío solo se aprecia en el bioPET antes del recocido. Además, al realizar el tratamiento térmico las entalpías de fusión incrementan, indicando que la cristalinidad global ha aumentado, tanto en el bioPET como en la bioPA. Concretamente, para la referencia PET100 aumenta desde los 31,8 J/g hasta los 42,1 J/g. Esta misma tendencia se aprecia para el resto de referencias indicando el claro efecto del proceso de recocido en el incremento de la cristalinidad global. Por otro lado, la cristalinidad también aumenta al realizar el tratamiento térmico de recocido tal y como sugieren los valores de entalpía de fusión (ΔH_m) para ambos materiales en la mezcla, de modo que en el caso del bioPET aumenta desde el 22,7 % hasta 30,0 %, y así, con el resto de las referencias. Este aumento de cristalinidad es la causa del aumento de las temperaturas de fusión al igual que de la entalpia de fusión.

Tabla 8. Resumen de las propiedades térmicas de bioPET, bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) y bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) con 5 phr de compatibilizante Xibond™ 920, sin y con tratamiento de recocido (“annealing”) a 110 °C durante 60 min, obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido - DSC.

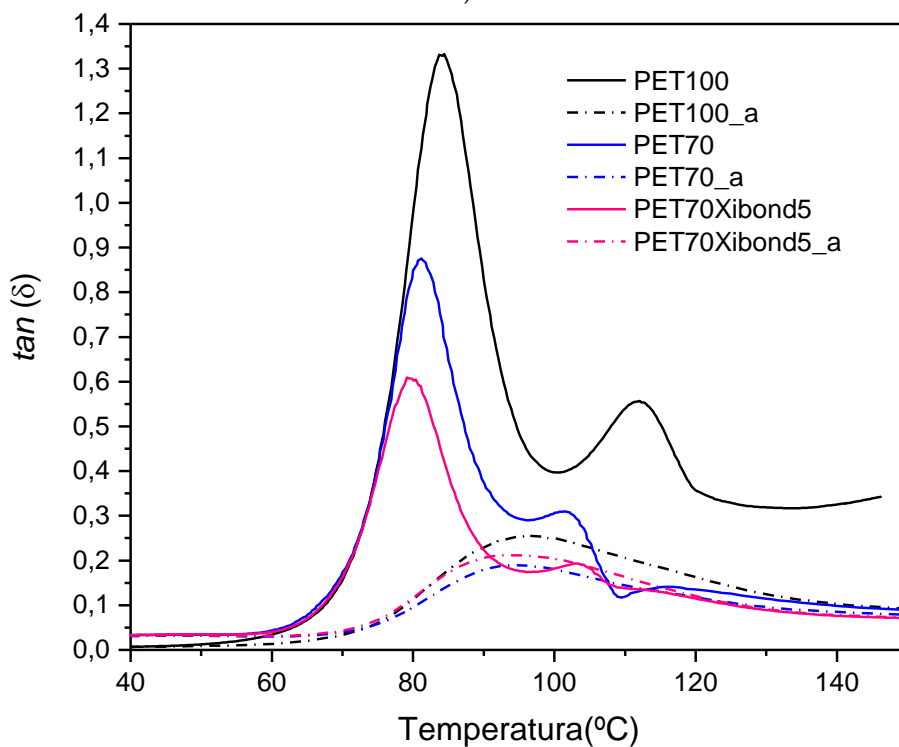
| Referencia | bioPET | | | | | | bioPA | | |
|----------------|---------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|---------------------|--------------|--------------------|---------------------|--------------|
| | T _g (°C) | T _{cc} (°C) | ΔH_{cc} (J/g) | ΔH_m (J/g) | T _m (°C) | χ_c (%) | ΔH_m (J/g) | T _m (°C) | χ_c (%) |
| PET100 | 75,2 | 133,2 | 27,6 | -31,8 | 248,2 | 22,7 | - | - | - |
| PET100_a | | - | - | -42,1 | 250,5 | 30,0 | - | - | - |
| PET70 | 79,43 | - | - | -19,5 | 246,7 | 19,9 | -12,41 | 201,9 | 17,0 |
| PET70_a | | - | - | -27,7 | 249,8 | 28,2 | -16,76 | 201,9 | 23,0 |
| PET70Xibond5 | 77,31 | - | - | -16,2 | 248,1 | 17,3 | -7,102 | 203,1 | 10,2 |
| PET70Xibond5_a | | - | - | -28,5 | 248,1 | 30,4 | -17,57 | 201,2 | 25,2 |

En cuanto a la caracterización térmica mecánico-dinámica (DMTA) la Figura 35 de forma comparativa la evolución del módulo de almacenamiento (E') y del factor de pérdidas (tan δ) en función de la temperatura.

IV. Resultados y discusión



a)



b)

Figura 35. Termogramas DSC correspondientes a bioPET, bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) y bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) con 5 phr de compatibilizante Xibond™ 920, sin y con tratamiento de recocido (“annealing”) a 110 °C durante 60 min, a) Módulo de almacenamiento, E' b) factor de pérdidas ($\tan \delta$).

IV. Resultados y discusión

En la Figura 35a, se aprecia claramente la desaparición del proceso de cristalización en frío (curvas con líneas discontinuas) frente a la presencia de dicho proceso en las muestras no tratadas térmicamente (curvas con líneas continuas). Además, las curvas del módulo de almacenamiento se desplazan ligeramente hacia temperaturas superiores, indicando un aumento de la T_g de los materiales recocidos. Ello se debe a que el mayor contenido en zonas cristalinas interfiere en la movilidad de las zonas amorfas, que son las que caracterizan la T_g del material. Esta restricción en la movilidad produce un incremento de la T_g tal y como se aprecia en la Figura 35b, donde las temperaturas de pico correspondientes al factor de pérdidas, también se desplazan hacia valores superiores, llegando a alcanzar valores en torno a 100 °C. El grado de compactación que se consigue tras el tratamiento de recocido también se aprecia en los valores bajos de factor de pérdidas que se aprecian en la Figura 35b. Ello indica que el material muestra mayores propiedades de sólido elástico y, en consecuencia, menos pérdidas de energía por fricción de cadenas.

Finalmente, resaltar que también se ha realizado una caracterización de la estabilidad dimensional de los materiales sometidos a tratamiento térmico de recocido mediante el empleo de la técnica de análisis termomecánico (TMA) y cálculo del coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE). Al realizar el tratamiento térmico de recocido, solo se puede visualizar la dilatación térmica antes y después de la transición vítrea, ya que, como se ha comentado anteriormente, la cristalización en frío desaparece en todas las muestras, tal y como se ha corroborado con la técnica DSC y DMTA. Esto se puede apreciar en las curvas TMA características de los materiales sometidos a tratamiento térmico de recocido al representar el cambio dimensional de cada material frente a la temperatura, tal y como se distingue en la Figura 36.

IV. Resultados y discusión

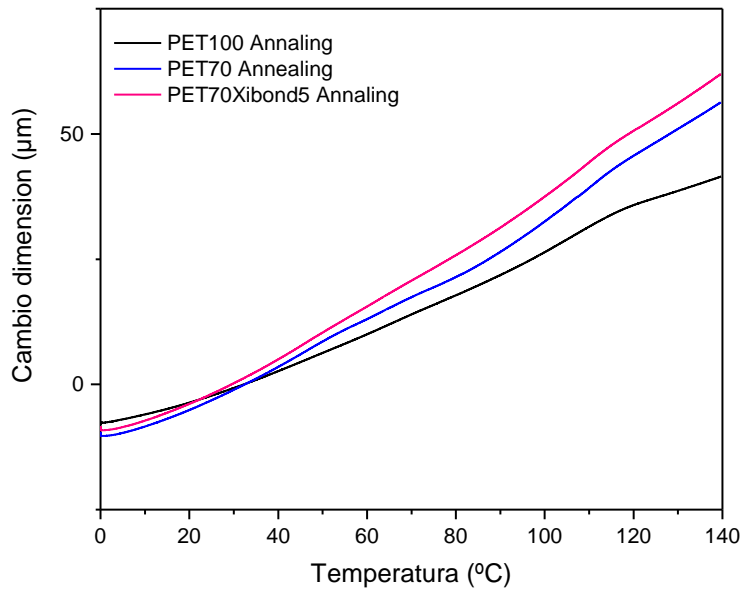


Figura 36. Curvas de variación dimensional obtenidas mediante análisis termomecánico (TMA) correspondientes a bioPET, bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) y bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) con 5 phr de compatibilizante Xibond™ 920, sometidas a tratamiento térmico de recocido (“annealing”) a 110 °C durante 60 min.

Los valores que se obtienen de coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) a partir de las pendientes de las curvas representadas en la Figura 36, antes y después de la temperatura de transición vítrea se encuentran en la **Tabla 9**. En esta tabla se puede apreciar, una dramática reducción del CLTE como consecuencia del tratamiento térmico de recocido, tanto por debajo de la T_g como por encima de esta. Como se ha descrito anteriormente, el recocido conduce a un notable incremento de cristalinidad. La cristalinidad está ligada a estructuras fuertemente ordenadas y empaquetadas que no son tan sensibles a la temperatura como las zonas amorfas. En este sentido, con el incremento de cristalinidad que aporta el tratamiento térmico de recocido, es esperable una considerable mejora en la dilatación del material, reduciendo el CLTE hasta valores realmente bajos.

IV. Resultados y discusión

Tabla 9. Efecto del tratamiento térmico de recocido (“annealing”) sobre el coeficiente de dilatación térmico lineal (CLTE) correspondiente a bioPET, bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) y bioPET/bioPA (30% en peso de bioPA) con 5 phr de compatibilizante Xibond™ 920, sin y con tratamiento de recocido (“annealing”) a 110 °C durante 60 min, obtenido mediante análisis termomecánico.

| Referencia | CLTE antes de la T _g ($\mu\text{m}/\text{m K}$) | CLTE después de la T _g ($\mu\text{m}/\text{m K}$) |
|----------------|---|---|
| PET100 | 152,4 \pm 12,2 | 393,5 \pm 13,2 |
| PET100_a | 106,1 \pm 3,6 | 73,2 \pm 0,5 |
| PET70 | 347,3 \pm 23,0 | 817,3 \pm 22,3 |
| PET70_a | 113,2 \pm 1,0 | 139,6 \pm 0,4 |
| PET70Xibond5 | 172,4 \pm 2,9 | 615,7 \pm 5,0 |
| PET70Xibond5_a | 165,1 \pm 2,4 | 151,9 \pm 1,4 |

V. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

V. Conclusiones

V.1. Conclusiones

A) CON RELACIÓN A LAS MEZCLAS DE bioPET/bioPA NO COMPATIBILIZADAS

- Al aumentar el contenido de bioPA disminuyen todas las propiedades resistentes del material (tensión máxima, módulo); esto se debe a la falta de miscibilidad entre ambos componentes de la mezcla, de modo que se forma un material con cierta heterogeneidad, generando zonas con falta de unión entre ambos polímeros donde se acumulan tensiones, provocando la rotura al ser sometido a esfuerzos.

- Aumentan las propiedades dúctiles como es el alargamiento, al igual que la tenacidad. Esto se debe a que la bioPA tiene un comportamiento dúctil, que al ser añadida a las mezclas aumenta el comportamiento dúctil del material.

- Disminución de la cristalinidad del bioPET, debida a una masa inferior de bioPET respecto la masa total. Además, la interacción de la bioPA con el bioPET dificulta la ordenación de las cadenas poliméricas. También hace desaparecer la cristalización en frío por el mismo motivo.

- Aumento de la estabilidad térmica debido a que la bioPA tiene una temperatura de degradación mayor que el propio bioPET aportando estabilidad de las mezclas. No obstante, acelera el proceso de degradación una vez iniciado.

-Aumento de la estabilidad térmica tanto antes como después de la transición vítrea.

B) CON RELACIÓN AL EFECTO DEL AGENTE COMPATIBILIZANTE Xibond™ 920 EN LAS MEZCLAS bioPET/bioPA CON 30 wt% bioPA.

-Aumento de la resistencia máxima, del alargamiento y la tenacidad, pero disminuye el módulo de Young. Esto se debe a una mejora de compatibilidad entre

V. Conclusiones

ambas mezclas, por lo que el material resiste mejor el esfuerzo y se alarga en mayor medida.

- Diminución de la cristalinidad; este hecho se debe a una mayor interacción entre ambos compuestos de la mezcla, de modo que se alargan las cadenas y es más complicado que estas se ordenen ya que la principal función del agente compatibilizante es como extensor de cadena en polímeros de condensación.

- También aumenta la estabilidad térmica, aspecto que se debe a una mejor interacción entre ambos compuestos. El mayor aumento se produce cuando la proporción de compatibilizante en la mezcla es de 3 phr, debido una saturación del compatibilizante en la mezcla cuando se aumenta esta proporción hasta 5 phr.

- Del mismo modo ocurre con la estabilidad dimensional, es decir aumenta con el aumento de las proporciones de compatibilizante.

C) CON RELACIÓN AL TRATAMIENTO TÉRMICO DE RECOCIDO/ANNEALING EN MECLAS DE bioPET/bioPA.

- Se rigidizan los materiales de modo que aumenta el módulo de Young, pero disminuyen tanto la resistencia máxima como el alargamiento; esto se debe a que las zonas cristalinas tienen mayor rigidez que las zonas amorfas y menor movilidad de las cadenas.

- Aumentan las temperaturas tanto de transición vítrea como de la fusión, al igual que aumenta la cristalinidad. Estos resultados son los esperados, ya que el tratamiento se realiza para aumentar la cristalinidad. Con el aumento de la cristalinidad, aumentan las zonas cristalinas, por lo que se necesita un mayor aporte de energía para conseguir la fusión del material que se encuentra en un mayor orden y un empaquetamiento de las cadenas poliméricas mayor.

- Por el mismo motivo, desaparece el proceso de cristalización en frío que se observa tanto en el ensayo DSC como en el ensayo DMTA y en el ensayo TMA. Esto se

V. Conclusiones

debe a que la máxima cristalinidad que puede alcanzar el material ya la ha alcanzado antes de realizar los ciclos térmicos de cada ensayo, por lo tanto, ya no se puede visualizar esta transición.

- Por último, se aumenta la estabilidad dimensional, ya que el material en forma cristalina es más compacto y ordenado, por lo que se necesita mayor aporte de energía para hacer que las cadenas poliméricas se muevan con el aumento de la temperatura.

REFERENCIAS.

- [1] S. Garcia, "REFERENCIAS HISTÓRICAS Y EVOLUCIÓN DE LOS PLÁSTICOS," *Revista iberoamericana de polímeros*, vol. 10, pp. 71-80, 2009.
- [2] "Polimeros y ceramicos. Ventajas y desventajas." <https://cienciadelosmateriales.weebly.com/ventajas-y-desventajas.html> (accessed.
- [3] M. V. Coppini. "Consecuencias del uso de plástico en nuestra vida cotidiana." <https://geoinnova.org/blog-territorio/medioambiente-uso-de-plastico/> (accessed.
- [4] N. M. y. arte, "El problema del plástico."
- [5] "La contaminación del plástico no entiende de fronteras." <https://www.ecointeligencia.com/2013/09/contaminacion-plastico-fronteras/> (accessed.
- [6] J. King, "Environmental Problems Caused by Synthetic Polymers."
- [7] C. J. Moore, "Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat," (in English), *Environmental Research*, Article; Proceedings Paper vol. 108, no. 2, pp. 131-139, Oct 2008, doi: 10.1016/j.envres.2008.07.025.
- [8] M. Demicheli, "Plásticos biodegradables a partir de fuentes renovables," *IPTS Report*, vol. 10, 1996.
- [9] "What are bioplastics?" European Bioplastics. <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/> (accessed.
- [10] S. L. Bell, "Process Economics Program 265A," *IHS Markit*, 2013.
- [11] G. L. Rico, "Mezclas de polímeros. Estudio de su copatibilidad," *Física Química 1*, Facultad de ciencias Químicas, Madrid, 1993.
- [12] C. Serrano. (2006, Agosto 2016) Mezclas de polímeros. *Tecnología del plástico*.

Referencias

- [13] H. S. K.-D. Vorlop, "Bio-based plastics: status, challenges and trends," *Landbauforsch*, doi: 10.3220/LBF_2013_321-332.
- [14] U. d. N. Q.-P.-C. d. polímers. Polímeros PET.
- [15] C. S. Moran, A. Barthelon, A. Pearsall, V. Mittal, and J. R. Dorgan, "Biorenewable blends of polyamide-4,10 and polyamide-6,10," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, no. 45, Dec 5 2016, Art no. 43626, doi: 10.1002/app.43626.
- [16] M. Evstatiev, J. M. Schultz, S. Fakirov, and K. Friedrich, "In situ fibrillar reinforced PET/PA-6/PA-66 blend," (in English), *Polymer Engineering and Science*, Article vol. 41, no. 2, pp. 192-204, Feb 2001, doi: 10.1002/pen.10721.
- [17] M. Evstatiev, N. Nicolov, and S. Fakirov, "Morphology of microfibrillar reinforced composites PET/PA 6 blend," (in English), *Polymer*, Article vol. 37, no. 20, pp. 4455-4463, Sep 1996, doi: 10.1016/0032-3861(96)00137-1.
- [18] J. C. RodriguezCabello, J. Santos, J. C. Merino, and J. M. Pastor, "Thermally induced structural changes in low-shrinkage poly(ethylene terephthalate) fibers," (in English), *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, Article vol. 34, no. 7, pp. 1243-1255, May 1996, doi: 10.1002/(sici)1099-0488(199605)34:7<1243::aid-polb6>3.0.co;2-w.
- [19] J. Andrzejewski, M. Szostak, T. Bak, and M. Trzeciak, "The influence of processing conditions on the mechanical properties and structure of poly(ethylene terephthalate) self-reinforced composites," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 29, no. 9, pp. 1194-1209, Sep 2016, doi: 10.1177/0892705714563117.
- [20] W. D. Cook *et al.*, "Morphology-property relationships in ABS/PET blends .2. Influence of processing conditions on structure and properties," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 62, no. 10, pp. 1709-1714, Dec 5 1996, doi: 10.1002/(sici)1097-4628(19961205)62:10<1709::aid-app22>3.0.co;2-v.
- [21] K. C. Chiou and F. C. Chang, "Reactive compatibilization of polyamide-6 (PA 6)/polybutylene terephthalate (PBT) blends by a multifunctional epoxy resin,"

Referencias

Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, vol. 38, no. 1, pp. 23-33, Jan 1 2000, doi: 10.1002/(sici)1099-0488(20000101)38:1<23::aid-polb3>3.3.co;2-p.

[22] M. A. Abdelwahab, S. Taylor, M. Misra, and A. K. Mohanty, "Thermo-mechanical characterization of bioblends from polylactide and poly(butylene adipate-co-terephthalate) and lignin," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 300, no. 3, pp. 299-311, Mar 2015, doi: 10.1002/mame.201400241.

[23] S. Duangphet, D. Szegda, J. Song, and K. Tarverdi, "The Effect of Chain Extender on Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate): Thermal Degradation, Crystallization, and Rheological Behaviours," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 22, no. 1, pp. 1-8, Mar 2014, doi: 10.1007/s10924-012-0568-5.

[24] F. Walha, K. Lamnawar, A. Maazouz, and M. Jaziri, "Rheological, Morphological and Mechanical Studies of Sustainably Sourced Polymer Blends Based on Poly(Lactic Acid) and Polyamide 11," *Polymers*, vol. 8, no. 3, Mar 2016, doi: 10.3390/polym8030061.

[25] F. Walha, K. Lamnawar, A. Maazouz, and M. Jaziri, "Biosourced blends based on poly (lactic acid) and polyamide 11: Structure-properties relationships and enhancement of film blowing processability," *Advances in Polymer Technology*, vol. 37, no. 6, pp. 2061-2074, Oct 2018, doi: 10.1002/adv.21864.

[26] J. M. Ferri, O. Fenollar, A. Jorda-Vilaplana, D. Garcia-Sanoguera, and R. Balart, "Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/polycaprolactone blends," *Polymer International*, vol. 65, no. 4, pp. 453-463, Apr 2016, doi: 10.1002/pi.5079.

[27] D. Garcia-Garcia, J. M. Ferri, T. Boronat, J. Lopez-Martinez, and R. Balart, "Processing and characterization of binary poly(hydroxybutyrate) (PHB) and poly(caprolactone) (PCL) blends with improved impact properties," *Polymer Bulletin*, vol. 73, no. 12, pp. 3333-3350, Dec 2016, doi: 10.1007/s00289-016-1659-6.

[28] M. Jesus Garcia-Campo, T. Boronat, L. Quiles-Carrillo, R. Balart, and N. Montanes, "Manufacturing and Characterization of Toughened Poly(lactic acid) (PLA)

Referencias

Formulations by Ternary Blends with Biopolyesters," *Polymers*, vol. 10, no. 1, Jan 2018, Art no. 3, doi: 10.3390/polym10010003.

[29] S. Torres-Giner, N. Montanes, T. Boronat, L. Quiles-Carrillo, and R. Balart, "Melt grafting of sepiolite nanoclay onto poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) by reactive extrusion with multi-functional epoxy-based styrene-acrylic oligomer," *European Polymer Journal*, vol. 84, pp. 693-707, Nov 2016, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.09.057.

[30] A. R. McLaughlin and O. R. Ghita, "Studies on the thermal and mechanical behavior of PLA-PET blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, no. 43, Nov 15 2016, Art no. 44147, doi: 10.1002/app.44147.

[31] A. M. Torres-Huerta, D. Palma-Ramirez, M. A. Dominguez-Crespo, D. Del Angel-Lopez, and D. de la Fuente, "Comparative assessment of miscibility and degradability on PET/PLA and PET/chitosan blends," *European Polymer Journal*, vol. 61, pp. 285-299, Dec 2014, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2014.10.016.

[32] D. Li, S. Song, C. Li, C. Cao, S. Sun, and H. Zhang, "Compatibilization effect of MMA-co-GMA copolymers on the properties of polyamide 6/Poly(vinylidene fluoride) blends," *Journal of Polymer Research*, vol. 22, no. 6, May 9 2015, Art no. 102, doi: 10.1007/s10965-015-0749-8.

[33] M. S. Lima, A. A. Matias, J. R. C. Costa, A. C. Fonseca, J. F. J. Coelho, and A. C. Serra, "Glycidyl methacrylate-based copolymers as new compatibilizers for polypropylene/polyethylene terephthalate blends," *Journal of Polymer Research*, vol. 26, no. 6, Jun 2019, Art no. Unsp 127, doi: 10.1007/s10965-019-1784-7.

[34] C. Carrot, S. Mbarek, M. Jaziri, Y. Chalamet, C. Raveyre, and F. Prochazka, "Immiscible blends of PC and PET, current knowledge and new results: Rheological properties," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 292, no. 6, pp. 693-706, Jun 11 2007, doi: 10.1002/mame.200700006.

[35] O. M. Jazani *et al.*, "An investigation on the role of GMA grafting degree on the efficiency of PET/PP-g-GMA reactive blending: morphology and mechanical

Referencias

properties," *Polymer Bulletin*, vol. 74, no. 11, pp. 4483-4497, Nov 2017, doi: 10.1007/s00289-017-1962-x.

[36] Y. Q. Huang, Y. X. Liu, and C. H. Zhao, "Morphology and properties of PET/PA-6/E-44 blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 69, no. 8, pp. 1505-1515, Aug 22 1998, doi: 10.1002/(sici)1097-4628(19980822)69:8<1505::aid-app4>3.0.co;2-g.

[37] L. Quiles-Carrillo, M. M. Blanes-Martinez, N. Montanes, O. Fenollar, S. Torres-Giner, and R. Balart, "Reactive toughening of injection-molded polylactide pieces using maleinized hemp seed oil," *European Polymer Journal*, vol. 98, pp. 402-410, Jan 2018, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.11.039.

[38] L. Quiles-Carrillo, S. Duarte, N. Montanes, S. Torres-Giner, and R. Balart, "Enhancement of the mechanical and thermal properties of injection-molded polylactide parts by the addition of acrylated epoxidized soybean oil," *Materials & Design*, vol. 140, pp. 54-63, Feb 15 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2017.11.031.

[39] S. Jiang *et al.*, "Structure and properties of kaolinite intercalated with potassium acetate and their nanocomposites with polyamide 1010," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 30, no. 7, pp. 971-985, Jul 2017, doi: 10.1177/0892705715614077.