

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
ESCUELA POLITÈCNICA SUPERIOR DE ALCOY



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

CAMPUS D'ALCOI

TRABAJO FIN DE MÁSTER

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

**“Estudio de la influencia de los ciclos de reprocesado de ácido
poliláctico, PLA en las propiedades finales”**

Autor:

D. María del Carmen Morcillo Esquerdo

Dirigido por:

Dr. Rafael Antonio Balart Gimeno

Septiembre 2019

RESUMEN.

“Estudio de la influencia de los ciclos de reprocesado de ácido poliláctico, PLA en las propiedades finales”

El principal objetivo abordado en el proyecto ha sido el uso de PLA 2003D y su reutilización hasta seis ciclos de procesado. Posteriormente se procedió a estudiar sus características mecánicas, térmicas, termomecánicas, morfológicas y su fluidez, mediante las principales técnicas de caracterización de polímeros. Además, un estudio del cambio de color producido por el aumento de los ciclos de procesado y la variabilidad de la degradación. Los resultados obtenidos permitieron determinar el comportamiento que experimenta el PLA sometido a varios ciclos de extrusión con relación al material virgen. Con todo esto, se obtuvieron valores sobre la evolución de la estructura interna del material y del comportamiento que experimentan las cadenas poliméricas del material virgen y sobre los distintos ciclos de extrusión producidos. Con esto, se consigue obtener un análisis del efecto de los reprocesados de PLA con relación al PLA virgen, habiendo sido estudiadas previamente las principales características, propiedades y aplicaciones, tomándolo como referencia y poder obtener unas conclusiones óptimas.

SUMMARY.

"Study of the influence of the reprocessing cycles of polylactic acid, PLA on final properties"

The main objective of the project was the use of PLA 2003D and its reuse up to six reprocessing cycles. Then proceeded to study its mechanical, thermal, thermomechanical, morphological and flow characteristics, through the main techniques of polymers characterization. In addition, a study of color change produced by the increasing processing cycles and the variability of degradation. The results obtained allowed us to determine the behavior of PLA subjected to different extrusion cycles in relation to the virgin material. With all this, different values were obtained on the evolution of the internal structure of the material and the behavior experienced by the polymer chains of the virgin material and on the different extrusion cycles. With this we have obtained an analysis of the effects of reprocessed PLA in relation to the virgin PLA, having previously studied the main characteristics, properties and applications, taking it as a reference and to obtain optimal conclusions.

RESUM.

“Estudi de la influència dels cicles de reprocessament d'àcid polilàctic, PLA en les propietats finals”

El principal objectiu abordat en el projecte ha sigut l'ús de PLA 2003D i la seua reutilització fins a sis cicles de reprocessament. Posteriorment es va procedir a estudiar les seues característiques mecàniques, tèrmiques, termomecàniques, morfològiques i la seua fluïdesa, mitjançant les principals tècniques de caracterització de polímers. A més, un estudi del canvi de color produït per l'augment dels cicles de processament i la variabilitat de la biodegradabilitat. Els resultats obtinguts van permetre determinar el comportament que experimenta els diferents materials obtinguts de diversos cicles d'extrusió en relació al material verge. Amb tot això, es van obtenir valors sobre l'evolució de l'estructura interna del material i del comportament que experimenten les cadenes polimèriques del material verge i sobre els diferents cicles d'extrusió produïts. Amb això s'aconsegueix obtenir una anàlisi dels efectes del reprocessament de PLA en relació al PLA verge, havent estat estudiades prèviament les principals característiques, propietats i aplicacions, prenent-ho com a referència i poder obtenir unes conclusions òptimes.

Tabla de Contenidos

ABREVIATURAS.....	11
LISTADO DE FIGURAS.	15
LISTADO DE TABLAS.....	19
I. INTRODUCCIÓN	21
I.1. Materiales poliméricos.	23
I.2. Polímeros naturales <i>vs</i> sintéticos.....	26
I.3. Biopolímeros.....	29
I.4. Polímeros biodegradables.....	33
I.5. Tecnología de ácido poliláctico (PLA).....	35
I.5.1. Síntesis de ácido poliláctico.....	36
I.5.2. Propiedades generales del ácido poliláctico (PLA).	37
I.5.3. Aplicaciones PLA.	39
I.6. Impacto medioambiental del PLA.....	42
II. OBJETIVOS	43
II.1. Objetivo general.....	45
II.2. Objetivos particulares.	45
III. EXPERIMENTAL	47
III.1. Materiales.....	49
III.2. Procesado de materiales. Ciclo de reprocesado y obtención de probetas.....	49
III.3. Técnicas/ensayos de caracterización.	54
III.3.1. Caracterización de propiedades mecánicas.....	54
III.3.2. Caracterización de la fluidez.	59
III.3.3. Caracterización térmica.....	61

III.3.4. Caracterización termo-mecánica.....	66
III.3.5. Caracterización morfológica de superficie de fractura.....	69
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	71
IV.1. Influencia de los ciclos de reprocesado de PLA en las propiedades mecánicas y morfológicas.....	73
IV.2. Influencia de los ciclos de reprocesado en la fluidez y propiedades térmicas de PLA.....	81
IV.2.1. Variación del índice de fluidez (MFI) con los ciclos de reprocesado.....	81
IV.2.2. Variación de las propiedades térmicas de PLA en función de los ciclos de reprocesado.....	83
IV.3. Efecto de los ciclos de reprocesado de PLA en las propiedades termomecánicas.....	90
IV.3.1. Caracterización termomecánica (TMA) de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado.....	90
IV.3.2. Caracterización térmica mecánica-dinámica (DMTA) de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado.....	91
IV.4. Cuantificación de la degradación de los ciclos de reprocesado de PLA.....	94
V. CONCLUSIONES.....	99
CONCLUSIONES.....	101
REFERENCIAS.....	105

ABREVIATURAS

<i>A</i>	<i>Centro</i>
<i>Abs</i>	<i>Valor absoluto</i>
<i>B</i>	<i>Ancho de la probeta</i>
<i>C*</i>	<i>Croma</i>
<i>CIELAB</i>	<i>Espacio tridimensional de color</i>
<i>DMTA</i>	<i>Análisis Térmico Dinámico Mecánico</i>
<i>DSC</i>	<i>Calorimetría Diferencial de Barrido</i>
<i>E*, G*</i>	<i>Módulo complejo</i>
<i>E_{ab}*</i>	<i>Diferencia de color</i>
<i>E₁ o E', G₁ o G'</i>	<i>Módulo de almacenamiento</i>
<i>E₂ o E'', G₂ o G''</i>	<i>Módulo de pérdidas</i>
<i>FESEM</i>	<i>Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo</i>
<i>H</i>	<i>Altura</i>
<i>h</i>	<i>Espesor de la probeta</i>
<i>H_{cc}</i>	<i>Entalpía de cristalización</i>
<i>H₀</i>	<i>Ángulo de tono</i>
<i>i</i>	<i>Nº de ciclos de reprocesado</i>
<i>IF_n</i>	<i>Índice de flujo</i>
<i>L</i>	<i>Longitud</i>

L^*	Luminancia
L_0	Longitud inicial
MFI	Índice de fluidez
MFR	Índice de fluidez en masa
M_{nom}	Masa ejercida por una carga nominal
n	n° de ciclos
PDI	Índice de degradación
PET	Polietilén tereftalato
PLA	Ácido poliláctico
PS	Poliestireno
RGBA	Coordenadas colorimetría RGBA
T	Temperatura en grados Celsius
t	Intervalo de tiempo
T_c	Temperatura de cristalización
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Termogravimetría
T_m	Temperatura de fusión
TMA	Análisis termomecánico
$\tan(\delta)$	Factor de pérdidas
ε	Elongación
ω	Fracción de peso de PLA

χ_c	<i>Grado de cristalinidad</i>
H_m	<i>Entalpía de fusión</i>
H_m^0	<i>Entalpía de fusión teórica 100% PLA cristalino</i>
E	<i>Módulo de Young</i>
σ	<i>Tensión</i>
A_{cu}	<i>Área de probeta sin entalla</i>
E_c	<i>Energía absorbida por la probeta</i>

LISTADO DE FIGURAS.

Figura 1. Gráfico que muestra el cambio de las propiedades fisicoquímicas de compuestos orgánicos sencillos.....	23
Figura 2. Representación esquemática del proceso de polimerización en polímeros lineales junto con la representación 3D y química de diversos polímeros lineales.....	24
Figura 3. Representación esquemática del proceso de polimerización en polímeros reticulares junto con la representación 3D y química de un polímero de fenol-formaldehído.	24
Figura 4. Representación esquemática del proceso de vulcanización en elastómeros junto con la representación 3D y química de un elastómero de butadieno vulcanizado.....	25
Figura 5. Representación esquemática de la estructura de a) un polímero amorfo y b) un polímero parcialmente cristalino o semicristalino.	26
Figura 6. a) fotografía de copo de la planta de algodón desde la que se extrae la celulosa y b) estructura química de la unidad monomérica de la celulosa.....	27
Figura 7. a) fotografía de grana de polietileno (PE) y b) estructura química de la unidad monomérica del polietileno (PE).	28
Figura 8. Diagrama que muestra la clasificación de los polímeros en función de su origen y su potencial biodegradabilidad.....	29
Figura 9. Diagrama que muestra la clasificación de los polímeros en función de su origen y su potencial biodegradabilidad.....	31
Figura 10. Diagrama que muestra la clasificación de los polímeros en función de su origen y su potencial biodegradabilidad.....	32
Figura 11. Representación esquemática del proceso de desintegración de PLA en compost a través de procesos de hidrólisis de los grupos éster (fragmentación) y la acción de microorganismos.....	33
Figura 12. Representación esquemática de la obtención de ácido láctico por fermentación de azúcares o biomasa.	35
Figura 13. a) Fotografía de grana de ácido poliláctico (PLA) y b) representación esquemática del monómero de ácido poliláctico.....	36

Figura 14. Representación esquemática del proceso de obtención de ácido poliláctico a través de la síntesis por polimerización directa a partir de ácido láctico y por apertura de anillo de L-lactida.....	37
Figura 15. Fotografía de un envase de alta transparencia fabricado con ácido poliláctico (PLA).....	39
Figura 16. Fotografía de tejido textil con resistencia a la luz UV mejorada, fabricado con fibras de ácido poliláctico (PLA).	40
Figura 17. Fotografía de una prótesis fabricada mediante impresión 3D con filamento de ácido poliláctico (PLA).	41
Figura 18. Fotografía del proceso de secado de la granza de PLA en estufa/autoclave a una temperatura de 60 °C durante 4 h.....	50
Figura 19. Fotografía de la extrusora de doble husillo co-rotante empleada en el procesado y reprocesado de PLA.....	50
Figura 20. Fotografía de los filementos de PLA obtenidos después del procesado/reprocesado mediante extrusión y enfriamiento en aire para evitar la hidrólisis.....	51
Figura 21. Fotografía de a) molino empleado para la “ <i>pelletización</i> ” o granceado de los materiales de PLA procesados/reprocesados y b) detalle de la granza obtenida.....	52
Figura 22. Fotografía de la máquina de inyección Materu & Solé empleada en la fabricación de las probetas normalizadas para su posterior caracterización.....	52
Figura 23. Fotografía de la máquina universal de ensayos ELIB 30 empleada en la caracterización de las propiedades mecánicas de PLA sometidos a diferentes ciclos de reprocesado.....	54
Figura 24. Fotografía con el detalle de las mordazas empleadas para la sujeción y anclaje de las probetas en el ensayo de tracción.....	55
Figura 25. Representación esquemática del funcionamiento de un ensayo de impacto Charpy. LA energía potencial del péndulo a una altura ($m g h'$), se reduce a cierta cantidad ($m g h$) después del impacto, siendo la diferencia entre ambos valores la cantidad de energía que absorbe la probeta.....	57
Figura 26. Fotografía de a) péndulo Charpy empleado en la caracterización a impacto y b) detalle de la maza de 6 J empleada en la fractura de las muestras de PLA reprocesadas.	57

Figura 27. Fotografía de a) durómetro Shore, con el penetrador de la escala D montado y b) detalle de la realización del ensayo de dureza Shore sobre probetas de PLA.	58
Figura 28. Imagen de la muestra de granza de material de PLA preparada para la realización del ensayo de índice de fluidez (MFI).	59
Figura 29. Fotografía de a) pistón con una masa de 1,26 kg para la realización del ensayo MFI y b) equipo MFI empleado en la caracterización de la fluidez de PLA reprocesado.	60
Figura 30. Fotografía del equipo de termogravimetría (TGA) empleado en la caracterización frente a degradación de PLA reprocesado.	62
Figura 31. Fotografía del equipo calorimetría diferencial de barrido (DSC) empleado en la caracterización de las transiciones térmicas de PLA reprocesado.	64
Figura 32. Fotografía de los crisoles de aluminio y sus tapas para la realización de ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC).	65
Figura 33. a) Fotografía del termoanalizador Q400 empleado en la caracterización dimensional de PLA reprocesado y b) esquema de los componentes del equipo TMA.	67
Figura 34. a) Fotografía del analizador mecánico dinámico DMA1 de Mettler-Toledo empleado en la caracterización mecánico-dinámica de PLA reprocesado.	69
Figura 35. Fotografía de a) Microscopio FESEM de Oxford Instruments y b) Equipo recubridor o “sputter-coater” para proporcionar conductividad a las muestras de polímero.	70
Figura 36. Fotografía de a) material empleado para la preparación de las muestras para el recubrimiento y b) muestras preparadas para su observación mediante FESEM.	70
Figura 37. Gráfico de barras que muestra la evolución de las propiedades mecánicas a tracción de PLA sometidos a diferentes ciclos de reprocesado mediante extrusión.	75
Figura 38. Gráfico de barras que muestra la evolución de las propiedades mecánicas a tracción de PLA sometidos a diferentes ciclos de reprocesado mediante extrusión.	76
Figura 39. Gráfico de barras que muestra la evolución de energía de impacto Charpy (kJ/m ²) de PLA sometidos a diferentes ciclos de reprocesado mediante extrusión.	78
Figura 40. Imágenes FESEM (100x) correspondientes a la superficie de fractura de las probetas de impacto Charpy de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado, a) 0 ciclos, b) 1 ciclo, c) 2 ciclos, d) 3 ciclos, e) 4 ciclos, f) 5 ciclos y g) 6 ciclos.	80

Figura 41. Representación esquemática de la fragmentación por hidrólisis de los grupos éster de las cadenas poliméricas de PLA en presencia de agua.	81
Figura 42. Gráfico de barras que muestra la evolución del índice de fluidez (MFI) de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado.....	83
Figura 43. Gráfico comparativo de las curvas DSC de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado.....	84
Figura 44. a) Gráfico termogravimétrico (TGA) y b) primera derivada de curva termogravimétrica (DTA) correspondientes a PLA virgen y PLA sometido a un ciclo de reprocesado.....	88
Figura 45. Variación de las propiedades mecánico-dinámicas (DMTA de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado, a) variación del módulo de almacenamiento, E' y b) variación del factor de pérdidas, $\tan \delta$	92
Figura 46. Fotografía de las probetas de inyección para ensayos de tracción de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado. Izquierda: 0 ciclos; derecha: 6 ciclos.	95
Figura 47. Diagrama de color o espacio de color CIELAB tridimensional donde se muestran las coordenadas de color $L^*a^*b^*$. Siendo L^* la luminancia, a^* (verde a rojo) y b^* (azul a amarillo).....	96

LISTADO DE TABLAS.

Tabla 1. Resumen de las especificaciones técnicas del equipo DSC821e empleado en la caracterización térmica de PLA reprocesado.....	63
Tabla 2. Resumen de las propiedades mecánicas a tracción de PLA sometidos a diferentes ciclos de reprocesado.....	74
Tabla 3. Resumen de la variación del índice de fluidez (MFI) de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado, junto con su variación porcentual.....	82
Tabla 4. Resumen de las principales transiciones y procesos térmicos de PLA sometido a diferentes reprocesados obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).	85
Tabla 5. Variación del coeficiente de expansión térmica lineal (CLTE) de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado antes y después de la temperatura de transición vítrea, T_g	90
Tabla 6. Variación del índice de degradación ligado al procesado (PDI) de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado.....	94
Tabla 7. Variación de las coordenadas de color RGBA de probetas de PLA sometidas a diferentes ciclos de reprocesado.....	96
Tabla 8. Variación de las coordenadas de color RGBA de probetas de PLA sometidas a diferentes ciclos de reprocesado.....	97

I. INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

I.1. Materiales poliméricos.

Se denomina polímero al compuesto orgánico de alto peso molecular formado por numerosas uniones de monómeros. Un análisis etimológico de la palabra polímero indica que procede del griego “πολυμερης, compuesta de dos partes “πολυ” o poli que indica repetición y el término o sufijo “μερης”, que significa mero e indica el concepto de parte, unidad básica que se repite. En definitiva, se trata de compuestos orgánicos con cadenas de alto peso molecular. Estas cadenas o moléculas pueden ser lineales, ramificadas o entrecruzadas, dando lugar a diversos tipos de polímeros. A medida que aumenta el peso molecular en un compuesto orgánico, también incrementan algunas propiedades físicas, tal y como se muestra en la siguiente Figura. Así pues, el metano, con estructura CH₄ (con 1 átomo de carbono), es un gas en condiciones normales, el octano (C₈H₁₈) es líquido. Los compuestos orgánicos con la misma estructura, pero con un número de átomos de carbono en torno a 100, son pastas (ceras o naftas) y si el número de átomos se incrementa hasta valores de 50.000, el material ya presenta propiedades de material sólido; es el denominado polietileno.

	Nombre	Fórmula	Peso Molecular [g mol ⁻¹]	Densidad [g cm ⁻³]	Punto de fusión [°C]	Punto de ebullición [°C]
GAS	Metano	CH ₄	16	0,00066	-182	-161
	Etano	C ₂ H ₆	30	0,00128	-183	-89
	Propano	C ₃ H ₈	44	0,0018	-190	-44
	Butano	C ₄ H ₁₀	58	0,0024	-138	-1
LÍQUIDO	Pentano	C ₅ H ₁₂	72	0,628	-130	36
	Hexano	C ₆ H ₁₄	86	0,659	-95	69
	Heptano	C ₇ H ₁₆	100	0,684	-91	98
	Octano	C ₈ H ₁₈	114	0,702	-57	126
	Nonano	C ₉ H ₂₀	128	0,719	-54	151
CERA	Eicosano	C ₂₀ H ₄₂	282	0,780	37	-
	Triacotano	C ₃₀ H ₆₂	422	0,780	66	-
	Heptacotano	C ₇₀ H ₁₄₂	982	0,78	105	-
	Polietileno	C _{50.000} H _{100.002}	700.002	0,955	120	-

Figura 1. Gráfico que muestra el cambio de las propiedades fisicoquímicas de compuestos orgánicos sencillos.

I. Introducción

Los materiales poliméricos han ido ganando un puesto relevante en el sector de los materiales. Los polímeros pueden clasificarse en dos grandes grupos según su naturaleza: por un lado, los polímeros lineales, formados por cadenas lineales de longitud elevada pero finita y, por otro lado, los polímeros reticulares, formados por una red tridimensional altamente tupida de peso molecular indefinido. Los polímeros lineales se asocian, tradicionalmente al grupo de los termoplásticos (**Figura 2**) mientras que los polímeros reticulares se asocian a los termoestables (**Figura 3**).

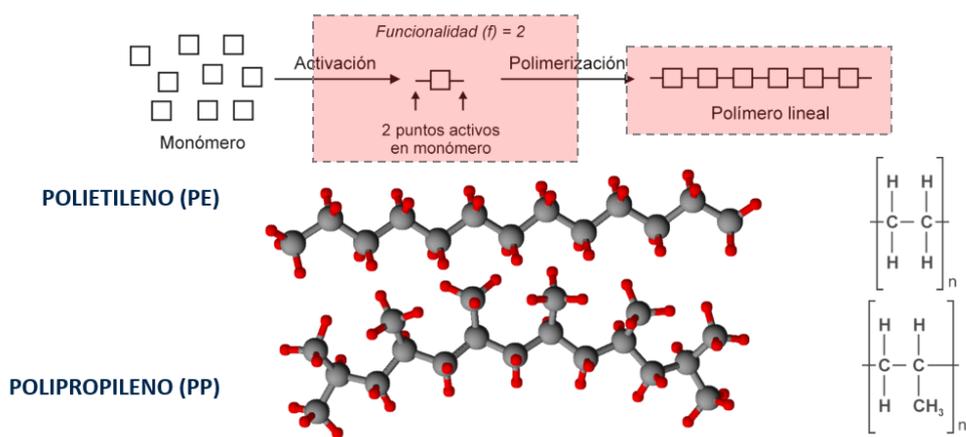


Figura 2. Representación esquemática del proceso de polimerización en polímeros lineales junto con la representación 3D y química de diversos polímeros lineales.

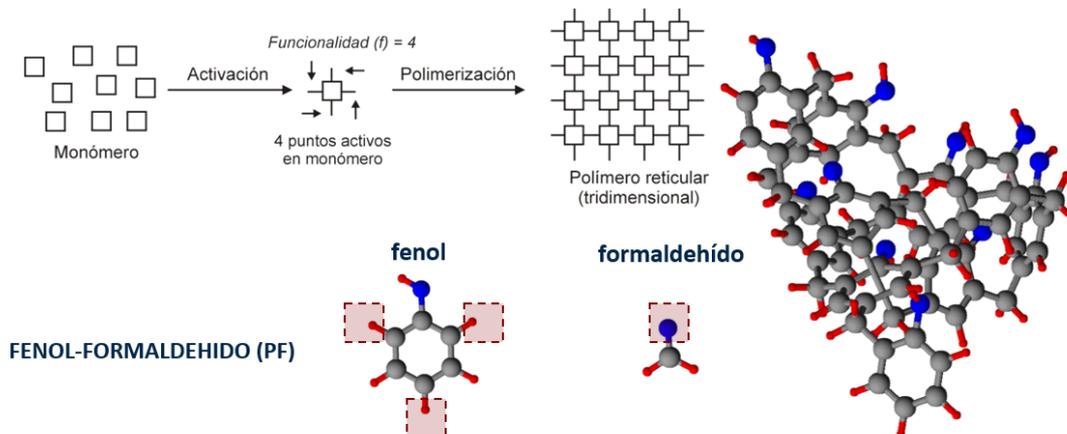


Figura 3. Representación esquemática del proceso de polimerización en polímeros reticulares junto con la representación 3D y química de un polímero de fenol-formaldehído.

I. Introducción

Finalmente, se considera un tercer grupo de polímeros en cuanto a propiedades que es el de los elastómeros (**Figura 4**). No obstante, este tipo de materiales poliméricos consisten en polímeros lineales que presentan muy bajas propiedades mecánicas y requieren de un proceso de entrecruzamiento o vulcanización para alcanzar las prestaciones deseadas en un material para aplicaciones en ingeniería.

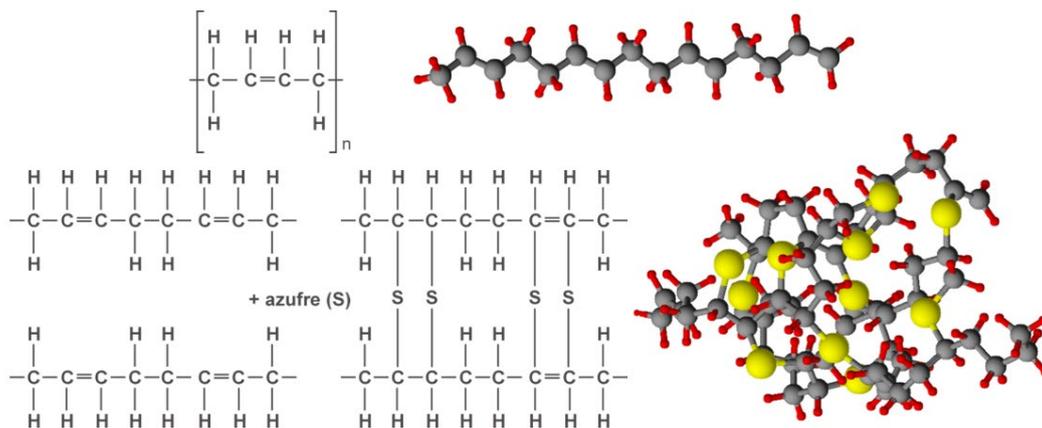


Figura 4. Representación esquemática del proceso de vulcanización en elastómeros junto con la representación 3D y química de un elastómero de butadieno vulcanizado.

Los polímeros termoplásticos, a su vez, se pueden clasificar en función de la estructura que adquieren las cadenas poliméricas o macromoléculas (**Figura 5**). Durante el proceso de enfriamiento, las cadenas pueden disponerse de forma desordenada, dando lugar a los denominados polímeros amorfos como el policloruro de vinilo (PVC), policarbonato (PC), poliestireno (PS), etc. Sin embargo, en determinados polímeros, cuando se lleva a cabo el proceso de enfriamiento, algunas zonas de las cadenas se pliegan u orientan en una dirección preferente, dando lugar a zonas ordenadas/empaquetadas y ello constituye la base de los polímeros semicristalinos. Entre los polímeros semicristalinos se puede destacar el polietileno (PE), el polipropileno (PP), la poliamida, (PA), y

I. Introducción

muchos poliésteres termoplásticos como el ácido poliláctico (PLA), la policaprolactona (PCL), etc. Es evidente que la naturaleza amorfa o semicristalina en un polímero desempeña un papel decisivo en las propiedades finales de estos.

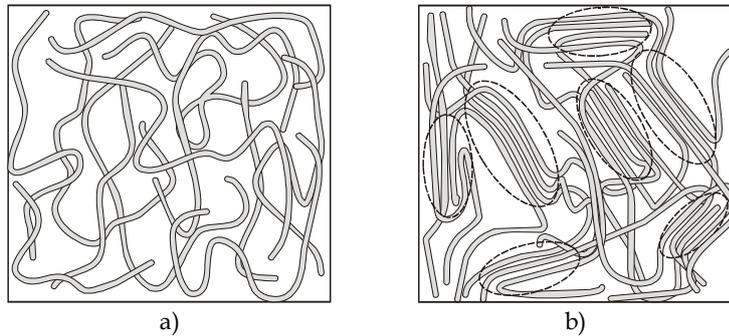


Figura 5. Representación esquemática de la estructura de a) un polímero amorfo y b) un polímero parcialmente cristalino o semicristalino.

La clasificación que se ha realizado previamente atiende, fundamentalmente, a la estructura de los polímeros. No obstante, también es posible clasificar los polímeros según diversos criterios, como su estructura interna (comentado anteriormente), por su mecanismo de polimerización o por el comportamiento de estos frente a un agente térmico. Otro criterio que ha ido ganando peso en los últimos años hace referencia al origen del polímero, que clasifica los polímeros en naturales y sintéticos.

I.2. Polímeros naturales *vs* sintéticos.

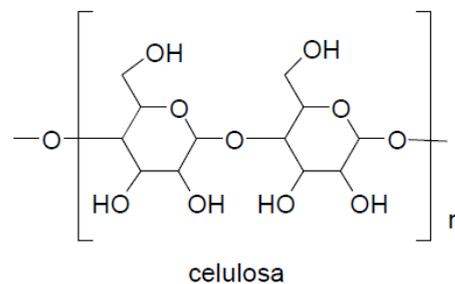
La diferencia clara y más destacada entre ambos grupos de polímeros es que los naturales se obtienen de forma directa de la naturaleza y los sintéticos se obtienen a partir de procesos químicos a partir de derivados del petróleo.

I. Introducción

Los polímeros naturales están formados fundamentalmente por estructuras de proteínas y polisacáridos, como la seda, la lana, la celulosa, el quitosano, el colágeno, etc.[1-6] De hecho, las estructuras de proteínas están formadas por agrupaciones de polipéptidos que, como su nombre sugiere, están constituidos por la repetición (poli) de muchas unidades peptídicas [6-8]. El término peptídico o péptido está directamente relacionado con el enlace que aparece en los aminoácidos (enlace peptídico). Por su parte, los polisacáridos como el almidón, la celulosa, etc. Están formados por la repetición (poli) de diferentes sacáridos o azúcares y representan la forma de almacenamiento de energía en muchos organismos vegetales (fundamentalmente el almidón) [9]. Otros polisacáridos ejercen funciones estructurales como la celulosa en las plantas y árboles o el quitosano en los exoesqueletos de los crustáceos. Todos ellos son polímeros que se encuentran de forma habitual en la naturaleza. En la **Figura 2** se muestra la estructura macroscópica de un copo de la planta del algodón junto con su estructura química.



a)



b)

Figura 6. a) fotografía de copo de la planta de algodón desde la que se extrae la celulosa y b) estructura química de la unidad monomérica de la celulosa.

Por otro lado, los polímeros sintéticos se derivan del petróleo que, mediante diversos procesos químicos a partir de derivados petroquímicos, es

I. Introducción

posible convertir en materiales poliméricos, a través de un proceso de polimerización tal y como se ha visto en las Ilustraciones anteriores.

Entre estos polímeros sintéticos, es posible contemplar los termoplásticos como el polietileno (PE), el polipropileno (PP), la poliamida (PA), el policarbonato (PC), etc., elastómeros como el caucho de butadieno, el neopreno, el cloropreno, entre otros y polímeros termoestables como las resinas epoxi (EP), el poliéster insaturado (UP), las resinas fenólicas (PF), resinas de viniléster (VE), etc. En la **Figura 7** se muestra la morfología de la granza de polietileno (PE) y su estructura química.



Figura 7. a) fotografía de granza de polietileno (PE) y b) estructura química de la unidad monomérica del polietileno (PE).

I.3. Biopolímeros.

Los biopolímeros se pueden definir como aquellos polímeros que no muestran un efecto negativo frente al medio ambiente. Dentro de este grupo se encuentran materiales con propiedades termoplásticas, elastoméricas y termoestables, tal y como ocurre con los polímeros de origen petroquímico, con la ventaja añadida de su bajo impacto medioambiental. El concepto de biopolímero está fuertemente ligado al origen del material (origen petroquímico o derivado de recursos naturales) y al final del Ciclo de Vida del producto (si es biodegradable o no) [10-13]. En la **Figura 8** se muestra un esquema que clarifica esta clasificación atendiendo a criterios puramente medioambientales.

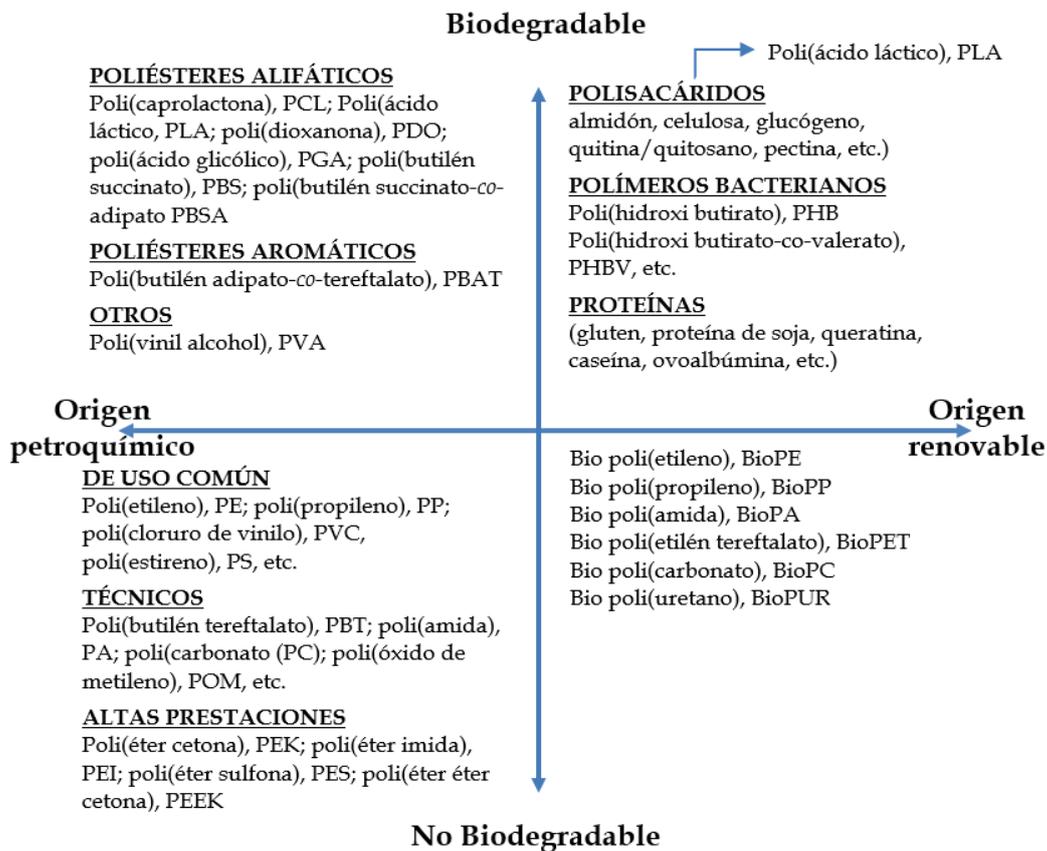


Figura 8. Diagrama que muestra la clasificación de los polímeros en función de su origen y su potencial biodegradabilidad.

I. Introducción

Analizando ambos conceptos, en los biopolímeros no es estrictamente necesario que el origen sea renovable; de hecho, hay polímeros de origen petroquímico que, al ser biodegradables, presentan alta eficiencia medioambiental.

Los grupos que presentan buena eficiencia medioambiental son los siguientes:

1. POLÍMEROS PETROQUÍMICOS/BIODEGRADABLES.

Este grupo engloba una serie de polímeros de origen petroquímico que son biodegradables. En realidad, el concepto de biodegradable hace referencia a la desintegración en condiciones controladas de compostaje. Muchos de estos polímeros presentan grupos éster que son fácilmente hidrolizable en presencia de humedad [14]. Con la rotura de las cadenas en fragmentos de tamaños inferiores, pueden incorporarse al ciclo de vida de determinados microorganismos y, en consecuencia, pueden desintegrarse completamente [15, 16]. Dentro de este grupo se contemplan poliésteres alifáticos y algunos aromáticos tal y como se muestra en la **Figura 9** [15, 17-19].

2. POLÍMEROS RENOVABLES/NO BIODEGRADABLES.

Este grupo engloba un conjunto de polímeros que se obtienen de recursos renovables, pero no son biodegradables. Se trata de polímeros que presentan propiedades prácticamente idénticas a sus correspondientes petroquímicos pero que se obtienen por ruta renovable. Por ejemplo, destaca el empleo de biopolietileno (PE) que se obtiene a partir de bioetanol derivado de la caña de azúcar [2, 20-22]. El grupo de las poliamidas, también se contempla en este grupo ya que, a partir del aceite de ricino, es posible obtener ácidos dicarboxílicos y diaminas que permiten obtener poliamidas parcialmente renovables y

I. Introducción

totalmente renovables [23-28]. En el caso de la poliamida 10,10, el contenido renovable es del 100%.

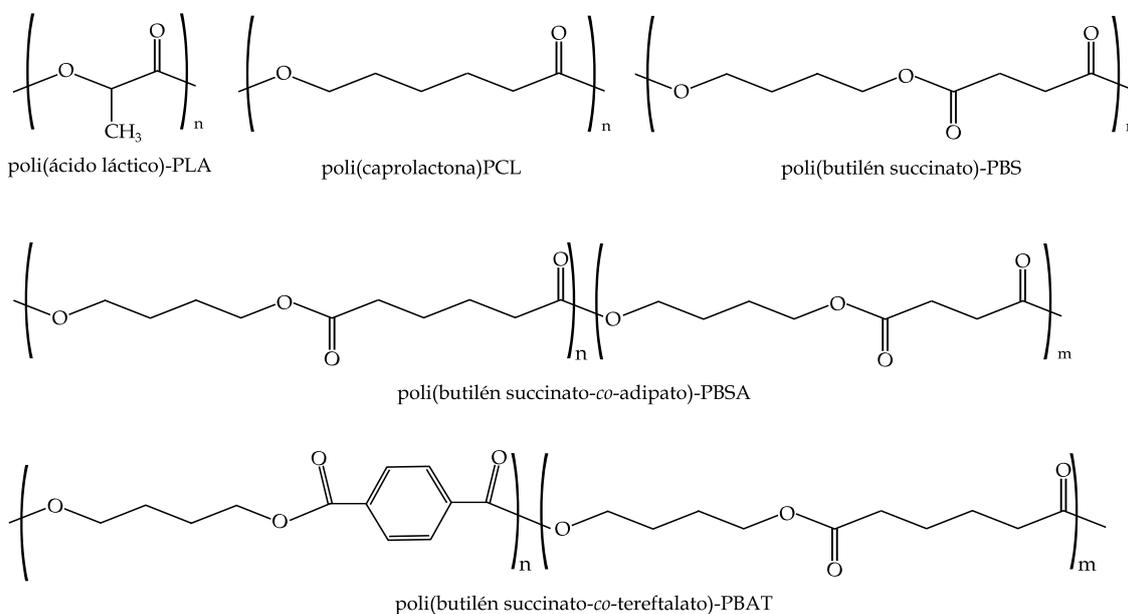


Figura 9. Diagrama que muestra la clasificación de los polímeros en función de su origen y su potencial biodegradabilidad.

3. POLÍMEROS RENOVABLES/ BIODEGRADABLES.

Este grupo es el más prometedor desde el punto de vista medioambiental ya que engloba materiales poliméricos de origen renovables y que, además, son biodegradables. A su vez, este grupo se divide en tres grandes subgrupos:

a) **Polímeros de polisacáridos** como el almidón, la celulosa, el quitosano, la quitina, etc. Este grupo también contempla derivados de polisacáridos como el ácido poliláctico (PLA) que se obtiene por fermentación de compuestos ricos en almidón [29, 30].

b) **Polímeros derivados de estructuras proteicas.** Las proteínas están compuestas de polipéptidos y, en consecuencia, son polímeros naturales. Destaca

I. Introducción

el empleo del gluten, la proteína de soja, colágeno, queratina, etc. en la fabricación de materiales para ingeniería o bioingeniería [6-8, 31, 32].

c) **Polímeros bacterianos.** Igual que las plantas almacenan energía en forma de almidón, algunas bacterias lo hacen en forma de polihidroxialcanoatos (PHAs) [33-36]. Estos microorganismos son capaces de sintetizar polímeros derivados del ácido butírico, valérico, etc. para dar lugar a más de 300 posibles PHAs. Entre estos destaca el polihidroxi butirato (PHB) y el polihidroxi butirato-*co*-valerato (PHBV) [37]. En la **Figura 10** se muestra la estructura química de estos dos polímeros bacterianos.

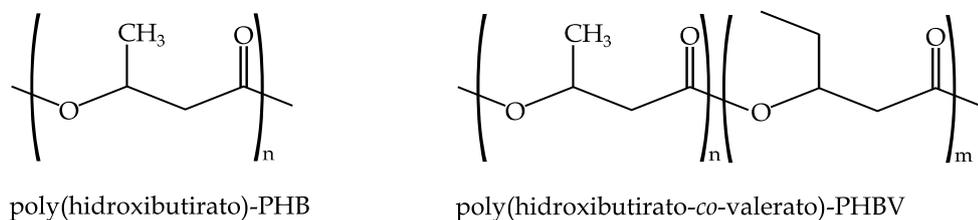


Figura 10. Diagrama que muestra la clasificación de los polímeros en función de su origen y su potencial biodegradabilidad.

Muchos de los polímeros pertenecientes a los grupos 1 y 3, además de ser biodegradables (desintegrables en condiciones de compost), son bioabsorbibles, de ahí su empleo creciente en el sector biomédico.

I.4. Polímeros biodegradables.

Los polímeros biodegradables se definen por su exclusiva capacidad de desintegración en condiciones de compost controladas (humedad, temperatura, cepas microbianas, etc.). Durante el proceso de biodegradación, el material experimenta una serie de procesos que conducen a la rotura progresiva de las largas cadenas poliméricas en segmentos más cortos que son parte del ciclo de vida de determinados microorganismos [14, 17, 38, 39]. A lo largo de este proceso de desintegración, las propiedades, evidentemente, se ven fuertemente deterioradas. No todos los polímeros son biodegradables.

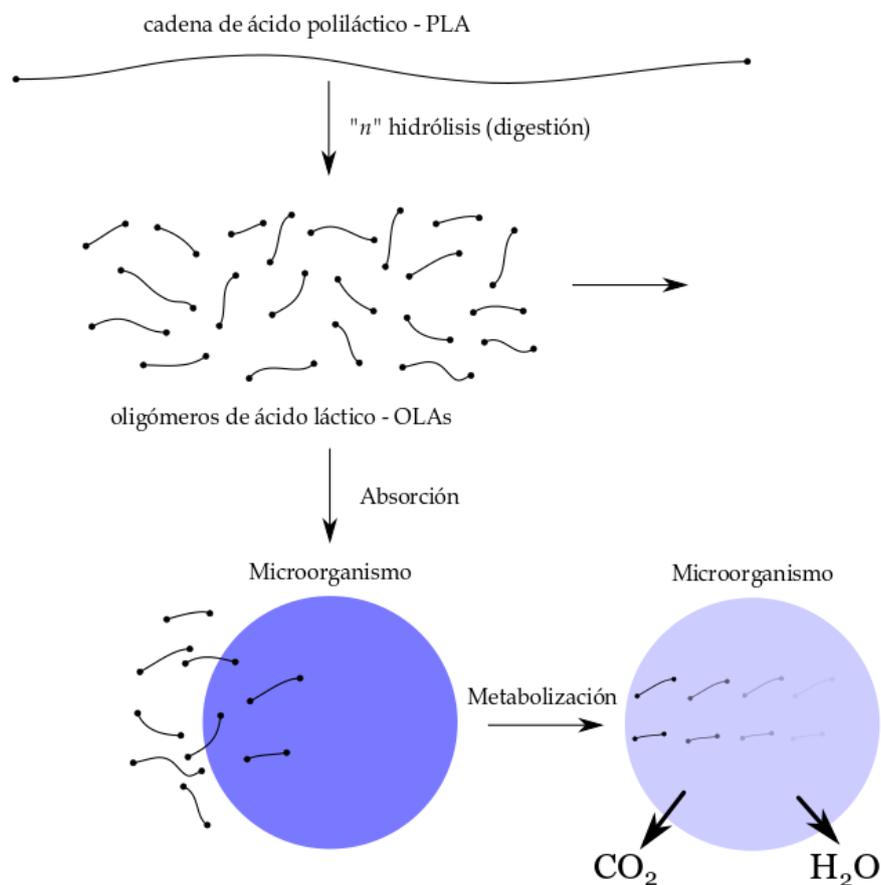


Figura 11. Representación esquemática del proceso de desintegración de PLA en compost a través de procesos de hidrólisis de los grupos éster (fragmentación) y la acción de microorganismos.

I. Introducción

En general, el grupo de polímeros biodegradables más extenso es el correspondiente a los poliésteres (fundamentalmente alifáticos) ya que el grupo éster es muy sensible a la hidrólisis o rotura en contacto con agua [14, 18, 40]. Esta rotura progresiva va fragmentando las macromoléculas de polímero hasta que pueden ser incorporadas en el ciclo de vida de algunos microorganismos tal y como se muestra en la **Figura 11**.

En los últimos años, la fabricación con materiales biodegradables se ha ido incrementando por su ventaja medioambiental con relación a los plásticos convencionales, pero también es cierto, que la fabricación de nuevos productos y piezas en servicio de materiales biodegradables incrementa el coste, y teniendo en cuenta que las propiedades de estos materiales todavía están algo lejos de las que se alcanzan con los plásticos convencionales, los fabricantes/consumidores optan por el uso de los plásticos de origen petroquímico.

La norma ASTM D6400, que es la que rige la certificación de un material biodegradable, especifica claramente que el material puede considerarse biodegradable si se puede desintegrar en condiciones de compostaje controlado, en términos de humedad y temperatura [41].

I.5. Tecnología de ácido poliláctico (PLA).

Tal y como se ha señalado anteriormente, el ácido poliláctico proviene de la familia de los materiales de origen renovable y biodegradables. Se trata de un poliéster alifático (es decir, no contiene grupos aromáticos) que puede desintegrarse completamente en condiciones de compost con control de humedad y temperatura. Para conseguir este proceso de degradación es esencial la intervención de organismos vivos de la naturaleza como bacterias, hongos y algas, los cuales inician una acción enzimática consiguiendo procesos de descomposición aeróbica o anaeróbica. El ácido poliláctico se obtiene a partir de la fermentación de compuestos ricos en almidón y, actualmente, es uno de los biopolímeros con mayor consumo a nivel mundial (ver **Figura 12**) [42-44].

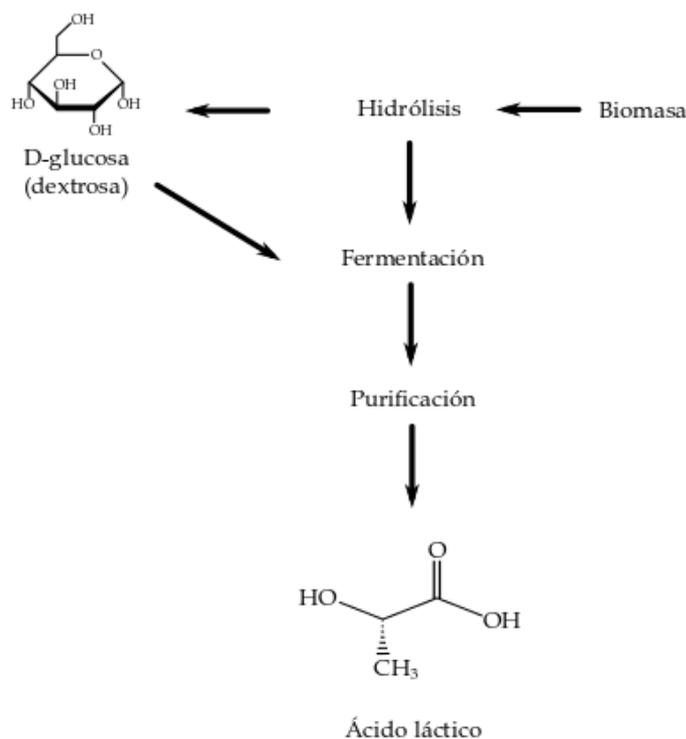


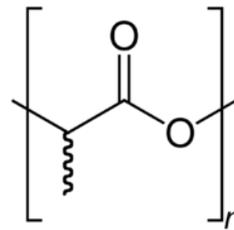
Figura 12. Representación esquemática de la obtención de ácido láctico por fermentación de azúcares o biomasa.

I. Introducción

Está disponible en diversas marcas comerciales y la capacidad de producción se incrementa de forma progresiva cada año, con lo cual, los costes cada vez son inferiores. Actualmente, el coste del PLA está entre 2,5 - 4 €/kg cuando hace una década estaba en torno a los 20 - 30 €/kg.



a)



b)

Figura 13. a) Fotografía de grana de ácido poliláctico (PLA) y b) representación esquemática del monómero de ácido poliláctico.

1.5.1. Síntesis de ácido poliláctico.

El PLA como polímero biodegradable, se puede obtener por distintas vías:

- a) Polimerización directa a partir de ácido láctico [35, 45].
- b) Polimerización de apertura de anillo de L-lactida [35, 42, 46].

Económicamente, el método más eficiente para la obtención del PLA es la polimerización directa, sabiendo de antemano que se obtiene un material de bajo peso molecular, debido a la condensación producida por equilibrio, provocando la carencia de la eliminación completa de H₂O de las etapas finales de polimerización. En la **Figura 14** se muestra de forma esquemática estas dos rutas de obtención de PLA, en color rojo se marca la polimerización directa y en color azul, se identifica el proceso a partir de la apertura del anillo de L-lactida.

I. Introducción

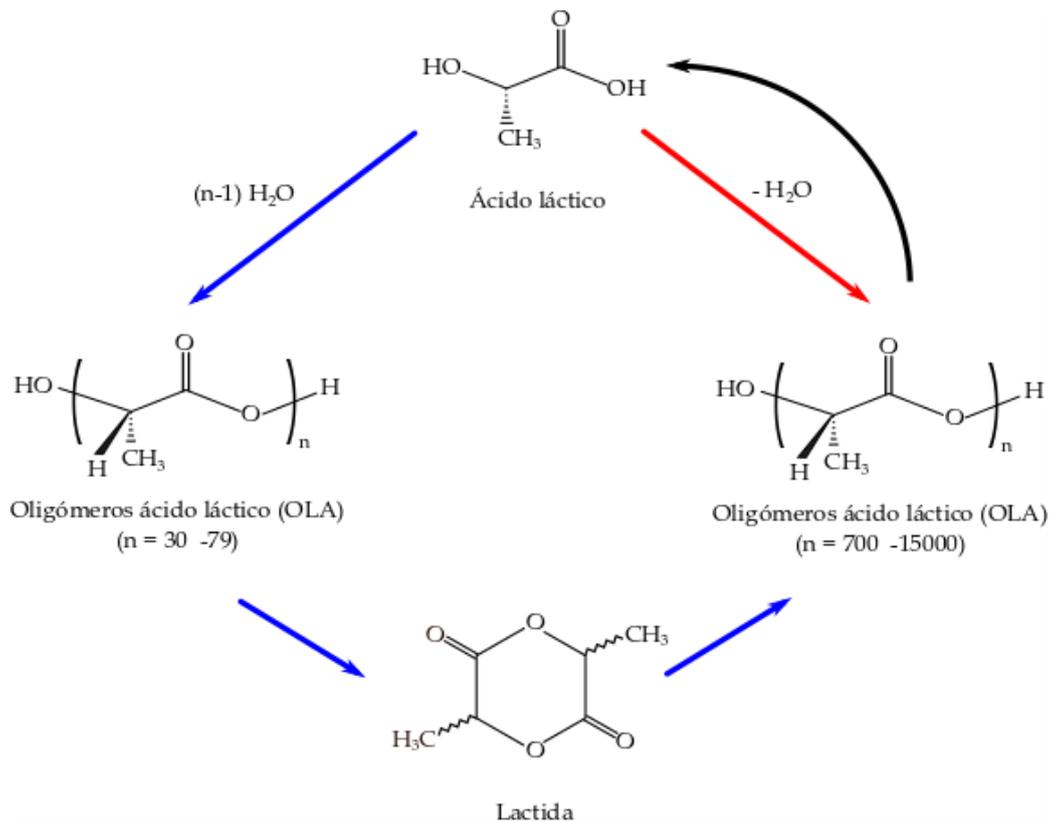


Figura 14. Representación esquemática del proceso de obtención de ácido poliláctico a través de la síntesis por polimerización directa a partir de ácido láctico y por apertura de anillo de L-lactida.

I.5.2. Propiedades generales del ácido poliláctico (PLA).

El PLA puede presentarse con una estructura interna semicristalina o amorfa, dependiendo del grado de ordenamiento de sus cadenas poliméricas. La mayor o menor cristalinidad en PLA se regula con la inserción de ramificaciones en las cadenas que impiden la formación de estructuras ordenadas o empaquetadas y con la velocidad de enfriamiento. Existen grados comerciales completamente amorfos y, lo más habitual, grados comerciales semicristalinos.

Mediante copolimerización se pueden obtener materiales con unas propiedades mecánicas, químicas, térmicas a medida. Destacan los copolímeros con ácido glicólico (PLA-co-PGA), con caprolactona, (PLA-co-PCL), entre otros [47-49]. No obstante, al tratarse de copolímeros químicos, su coste es elevado y,

I. Introducción

evidentemente, no se emplean en aplicaciones corrientes. Su uso más habitual es en el sector biomédico ya que en función de la composición del copolímero es posible regular el tiempo de bioabsorción en el organismo [50-53].

Las propiedades generales que lo hacen un material de elevado interés se deben a su estructura de poliéster alifático. Es biodegradable y altamente versátil, 100% derivado de recursos renovables. Esto lo confiere un material atractivo para la fabricación de nuevos productos respetuosos con el medio ambiente.

Como todo material, el PLA presenta ciertas ventajas y limitaciones, que es conveniente conocer para determinar su potencial uso en ingeniería.

VENTAJAS.

- Propiedades mecánicas similares al PET y PS.
- Imprimible sin tratamiento superficial.
- Resistente a productos acuosos y grasas.
- Termosoldable a temperatura menor a las poliolefinas.
- Procesado similar a las poliolefinas convencionales (extrusión, inyección y termoconformado).
- Mantiene buenas propiedades en condiciones de torsión.
- Alta transparencia.

INCONVENIENTES.

- Es un polímero muy frágil y quebradizo.
- Presenta elevada permeabilidad al vapor de agua y gases
- Requiere secado previo al procesado ya que presenta alta sensibilidad a la degradación por hidrólisis.

I.5.3. Aplicaciones PLA.

Debido a las buenas propiedades de biodegradabilidad y biocompatibilidad, las aplicaciones del PLA a nivel industrial han ido aumentando tanto en el campo médico, como textil, envase y embalaje, automoción, sector de la construcción, etc. Además, con la reciente aparición de las tecnologías de fabricación aditivas basadas en la impresión 3D, es uno de los materiales de mayor uso en la industria de la impresión 3D [54-58]. A continuación se describen algunas de las aplicaciones del PLA.

1. Industria del envase y embalaje.

Se encuentran usos como films para envasado, recipientes para líquidos, vasos, platos, cubertería desechable, empaquetado de alimentos congelados y envases transparentes para alimentos [59-64].



Figura 15. Fotografía de un envase de alta transparencia fabricado con ácido poliláctico (PLA).

2. Industria textil.

Al igual que con otros polímeros, se ha conseguido fabricar fibras y tejidos de PLA con muy baja densidad y alta resistencia doblado. Presentan una propiedad muy interesante ya que ofrecen buena resistencia a la luz ultravioleta

I. Introducción

(UV), con lo cual los procesos de amarilleamiento y cambio de color derivados de la fotooxidación son más lentos [65-68].

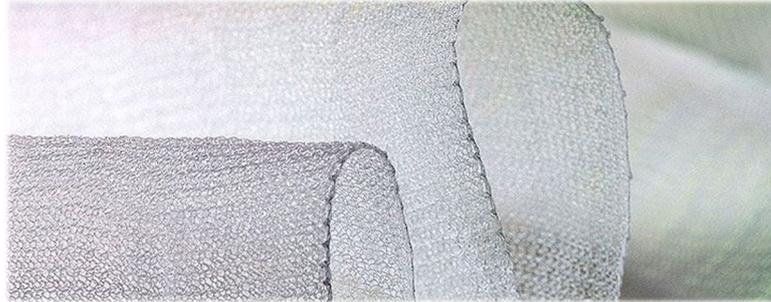


Figura 16. Fotografía de tejido textil con resistencia a la luz UV mejorada, fabricado con fibras de ácido poliláctico (PLA).

3. Industria médica.

En el campo de la medicina, y con los avances tecnológicos ligados a las tecnologías de fabricación aditivas o impresión 3D, es cada vez mayor el uso de PLA y sus copolímeros en aplicaciones como suturas quirúrgicas, implantes de hueso, implantes de tejido y prótesis, placas de fijación, tornillos de fijación, andamios porosos para el crecimiento celular, etc. [4, 69-72] A la par, las farmacéuticas también avanzan en el desarrollo de micro- y nanopápsulas de PLA que permiten una liberación controlada de los fármacos previamente encapsulados [29, 46].

I. Introducción



Figura 17. Fotografía de una prótesis fabricada mediante impresión 3D con filamento de ácido poliláctico (PLA).

I.6. Impacto medioambiental del PLA.

Desde un punto de vista medioambiental, el PLA es capaz de desintegrarse completamente, evitando el problema de acumulación de residuos plásticos tan dramático que existe en la actualidad con los plásticos petroquímicos. Por otro lado, al obtenerse de fuentes renovables, ayuda a fijar CO₂ de la atmósfera, ya que las plantas que producen el almidón, necesitan CO₂ para convertirlo en nutrientes mediante fotosíntesis. De esta manera, el PLA contribuye de forma positiva a la disminución de gases con efecto invernadero. No obstante, su precio continúa siendo superior al de los plásticos de uso común de origen petroquímico y, por ello, el empleo de PLA no es masivo.

No obstante, algunos autores sugieren que en el proceso de biodegradación contribuyen a la generación de CO₂, pero como se ha descrito previamente, al tener origen renovable, su huella de carbono se puede considerar neutra, como han demostrado diversos estudios de Ciclo de Vida [10, 11, 56, 73-75].

Debido al uso creciente de PLA, junto con la biodegradación también se ha contemplado la posibilidad de reciclado [76]. Al tratarse de un material altamente sensible a la hidrólisis, los materiales reciclados de PLA presentan propiedades inferiores al material virgen, pero se ha trabajado en el desarrollo de agentes de acoplamiento y extensores de cadena que permiten el reciclado de PLA con propiedades similares a las del polímero virgen [76-80].

II. OBJETIVOS

OBJETIVOS

II.1. Objetivo general.

El objetivo general de este TFM es evaluar la influencia de los ciclos de reprocesado por extrusión de ácido poliláctico (PLA) en las propiedades generales del material y cuantificar la extensión de la degradación y cómo afecta el número de ciclos a las propiedades mecánicas, térmicas, termomecánicas y morfológicas de este polímero.

II.2. Objetivos particulares.

En base a estas premisas anteriores, los objetivos particulares de este trabajo son:

- O1.** Llevar a cabo diversos ciclos de extrusión de PLA y posterior inyección para la obtención de probetas normalizadas para su caracterización.
- O2.** Evaluar el efecto de los ciclos de reprocesado en las propiedades mecánicas de PLA, fundamentalmente centradas en sus propiedades a tracción, dureza e impacto.
- O4.** Evaluar la evolución de la morfología de las superficies de fractura de PLA, sometido a diferentes ciclos de reprocesado por extrusión mediante técnicas de microscopía electrónica.
- O5.** Evaluar la extensión del cambio en las propiedades térmica de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado por extrusión mediante el empleo de técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

II. Objetivos

O6. Cuantificar el efecto de los ciclos de reprocesado de PLA en el comportamiento termomecánico a través de la caracterización termomecánica (TMA) y análisis térmico mecánico-dinámico (DTMA).

O7. Cuantificar el nivel de degradación en cada etapa de reprocesado a partir de los cambios en la fluidez del PLA reprocesado.

III. EXPERIMENTAL

EXPERIMENTAL

III.1. Materiales.

El material objeto de trabajo ha sido el ácido poliláctico Ingeo™ 2003D, suministrado por Natureworks (Minnesota, Estados Unidos de América), el cual se procesa fácilmente mediante equipos de extrusión e inyección convencionales. El material es estable en estado fundido, siempre que se siga los procedimientos de secado requeridos. Este polímero presenta una densidad de 1,24 g/cm³ y un índice de fluidez de 6 g/10 min (medido a 210 °C y con una carga de 2,16 kg). Es un material que presenta elevada claridad y encuentra importantes aplicaciones en el sector del envase de alimentos.

III.2. Procesado de materiales. Ciclo de reprocesado y obtención de probetas.

Previamente a la fabricación de las probetas y ciclos de reprocesado de PLA, éste se sometió a un proceso de secado a una temperatura de 60 °C durante 4 h, con el fin de eliminar la humedad residual que puede ser perjudicial durante el procesado, debido a su sensibilidad por los procesos de hidrólisis.

III. Experimental

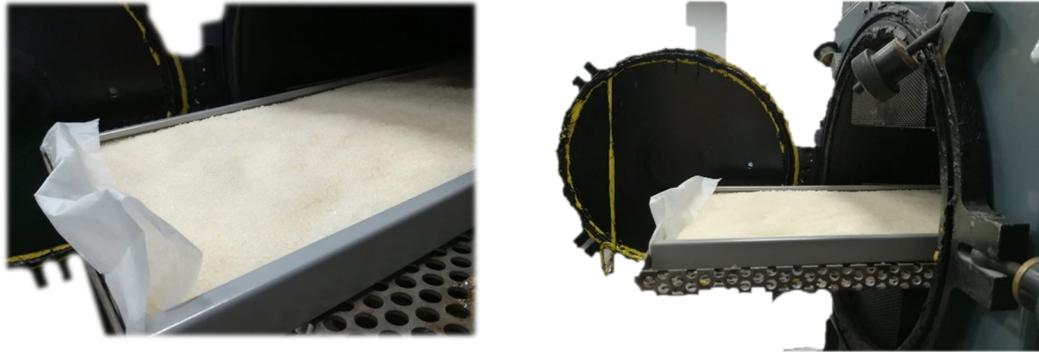


Figura 18. Fotografía del proceso de secado de la granza de PLA en estufa/autoclave a una temperatura de 60 °C durante 4 h.

Los ciclos de procesado y reprocesado de PLA se llevaron a cabo en una extrusora de doble husillo co-rotante de diámetro $D= 30$ mm (**Figura 19**), suministrada por la empresa DUPRA S.A. (Alicante, España). El perfil de temperaturas empleado fue de 180 °C (tolva de alimentación), 185 °C, 190 °C y, finalmente, 195 °C (boquilla de extrusión). La velocidad de giro de los husillos se mantuvo fija en torno a 22 rpm.



Figura 19. Fotografía de la extrusora de doble husillo co-rotante empleada en el procesado y reprocesado de PLA.

III. Experimental

Una vez procesado/reprocesado el material mediante extrusión, se evitó enfriar los materiales en agua y así, minimizar los efectos de la hidrólisis. Por ello, se colectaron filamentos de material (**Figura 20**) de alta rigidez y resistencia.



Figura 20. Fotografía de los filamentos de PLA obtenidos después del procesado/reprocesado mediante extrusión y enfriamiento en aire para evitar la hidrólisis.

El material se sometió a 6 ciclos de reprocesado mediante extrusión, que se denotan como PLA_i , siendo $i = 0 \dots 6$. Una vez endurecido el material, se tritura con un molino (**Figura 21**) para conseguir trozos de pequeñas dimensiones o “*pellets*” de material para posteriores procesados mediante inyección. Mediante este proceso de granceado o “*pelletización*” se obtienen trozos de PLA con dimensiones en torno a los 20 - 27 mm³.

III. Experimental



Figura 21. Fotografía de a) molino empleado para la “*pelletización*” o granceado de los materiales de PLA procesados/reprocesados y b) detalle de la granza obtenida.

Seguidamente se procede a llevar a cabo el proceso de inyección y obtención de las probetas normalizadas para la realización de los ensayos de caracterización. Para ello, se usó una inyectora de la casa Mateu & Solé modelo Meteor 75 (Barcelona, España) tal y como se muestra en la **Figura 22**.



Figura 22. Fotografía de la máquina de inyección Materu & Solé empleada en la fabricación de las probetas normalizadas para su posterior caracterización.

III. Experimental

Cada uno de los materiales sometidos a diferentes ciclos de extrusión (PLAi) se sometió a un proceso de inyección en la inyectora anteriormente mencionada con un perfil de temperatura de 160 °C (tolva de alimentación), 165 °C, 170 °C y, finalmente, 175 °C (boquilla de inyección). La presión de cierre de esta máquina de inyección es de 75 Tm y el tiempo de inyección se mantuvo en 1 s mientras que el tiempo de enfriamiento se llevó a cabo durante 10 s.

III.3. Técnicas/ensayos de caracterización.

III.3.1. Caracterización de propiedades mecánicas.

ENSAYO DE TRACCIÓN.

Para la realización del ensayo se utilizó una máquina universal de ensayos según la norma UNE EN ISO 527-4, concretamente el equipo ELIB 30 de SAE Ibertest (Madrid, España). Esta máquina presenta células de carga intercambiables de 5 y 30 kN con conexión a software para poder registrar los datos y así estudiarlos. En este proyecto, se usó la célula de carga de 5 kN (Figura 23).



Figura 23. Fotografía de la máquina universal de ensayos ELIB 30 empleada en la caracterización de las propiedades mecánicas de PLA sometidos a diferentes ciclos de reprocesado.

III. Experimental

Los datos obtenidos permiten analizar el comportamiento mecánico del material cuando se somete a un esfuerzo axial hasta alcanzar la rotura. Para esto se establece una velocidad constante de separación de las mordazas de la máquina y una longitud inicial de las probetas. En este proyecto los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, a una velocidad de separación de las mordazas de 5 mm/min y con una longitud inicial de 40 mm.

Las mordazas de la máquina de tracción encargadas de sujetar las probetas para realizar el ensayo se fijan de manera que el eje de la probeta coincida con la dirección de la línea central de tracción del sistema de sujeción tal y como muestra el detalle de la **Figura 24**.



Figura 24. Fotografía con el detalle de las mordazas empleadas para la sujeción y anclaje de las probetas en el ensayo de tracción.

Con el ensayo de tracción se obtiene un diagrama de tensiones-deformaciones unitarias, mediante el cual se puede obtener el módulo elástico

III. Experimental

(E_t), la tensión de rotura a tracción (σ_t) y el porcentaje de alargamiento a la rotura del material ($\% \epsilon_b$).

Las normas aplicadas para realizar las probetas y realizar el ensayo de tracción fueron: ISO-527-1 y ISO-527-2.

Esta norma especifica los principios generales para determinar las propiedades de tensión de plásticos y compuestos de plásticos bajo ciertas condiciones. Además, las condiciones de la muestra para realizar las pruebas que determinaran las condiciones mecánicas de tracción. Los materiales que pueden ensayar pueden ser: polímeros termoplásticos rígidos y semirrígidos, polímeros termoestables rígidos y semirrígidos. Los materiales ensayados pueden obtenerse mediante mecanizado, inyección o por procesos de moldeo por presión.

ENSAYO DE IMPACTO.

Con la realización de ensayos a impacto, se obtiene un parámetro de gran relevancia que es la energía que es capaz de absorber un material en condiciones agresivas de impacto (aplicación muy rápida de la carga). La resistencia al impacto (medida en kJ/m^2) representa una medida sobre la tenacidad del material, y por tanto de la capacidad de absorción de energía antes de llegar a la fractura. Para la realización de este ensayo se usó un péndulo Charpy de Metrotec S.A. (San Sebastián, España) con una maza de energía de 6 J, de acuerdo con las indicaciones de la norma ISO 179.

El ensayo de resiliencia consiste en golpear una probeta apoyada con la masa del péndulo que ha sido movida en caída libre desde una altura prefijada H . La energía absorbida por la probeta para producir su fractura es la medida de la tenacidad del material en las condiciones del ensayo (**Figura 25**).

III. Experimental

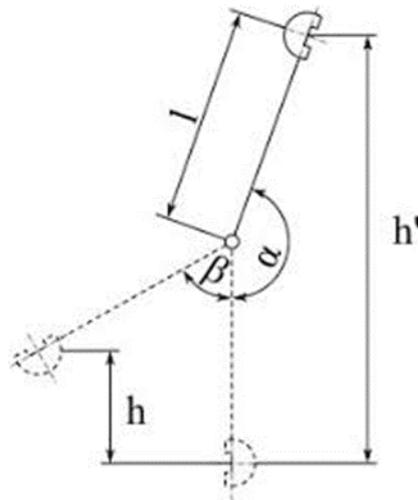


Figura 25. Representación esquemática del funcionamiento de un ensayo de impacto Charpy. LA energía potencial del péndulo a una altura ($m g h'$), se reduce a cierta cantidad ($m g h$) después del impacto, siendo la diferencia entre ambos valores la cantidad de energía que absorbe la probeta.

Dada la fragilidad de las muestras de PLA, el ensayo de impacto Charpy se llevó a cabo sobre probetas no entalladas con una maza de 6 J (**Figura 26**).



a)



b)

Figura 26. Fotografía de a) péndulo Charpy empleado en la caracterización a impacto y b) detalle de la maza de 6 J empleada en la fractura de las muestras de PLA reprocesadas.

III. Experimental

ENSAYO DE DUREZA.

Para la realización del ensayo de dureza, se usó un durómetro Shore, modelo 673-D de J. Bot Instruments (Barcelona, España), según la norma ISO 868:2003, que define las condiciones para la aplicación de un penetrador específico al material de ensayo bajo condiciones específicas, y así medir la profundidad de penetración y, con base a esta, aportar un valor de dureza en la escala Shore. Esta norma también establece que la dureza es inversamente proporcional a la penetración, dependiendo del módulo de elasticidad y de las propiedades viscoelásticas del material. La forma del penetrador, la fuerza aplicada sobre él y la duración de su aplicación influyen sobre los resultados obtenidos.

El ensayo se realizó mediante un penetrador Shore D (**Figura 27**) a 10 segundos de penetración. Este equipo usa un bastidor principal formado por una base de fundición de acero, una columna y un soporte donde descansa la masa de ensayo. Un terminal superior unido a la masa tiene fijado la dureza Shore D. Para obtener valores reproducibles, se toman como mínimo 10 medidas en zonas diferentes de las distintas probetas.



Figura 27. Fotografía de a) durómetro Shore, con el penetrador de la escala D montado y b) detalle de la realización del ensayo de dureza Shore sobre probetas de PLA.

III. Experimental

III.3.2. Caracterización de la fluidez.

En este ensayo se determina el índice de fluidez en masa (MFI), de materiales termoplásticos. Este índice se define como la tasa de flujo másico de polímero que pasa a través de un capilar en condiciones de temperatura y presión controladas, y se determina a partir de la masa de termoplástico fundido que pasa por el capilar durante un determinado periodo de tiempo. El índice de fluidez es una prueba reológica básica que se realiza para conocer la fluidez de un polímero. El ensayo se lleva a cabo según las recomendaciones de la normativa UNE-EN ISO 1133.

Para llevar a cabo el proceso, el material granulado se deposita en el cilindro, el cual debe ser capaz de fundir el material (**Figura 28**) para conseguir su paso por el orificio de la boquilla. Para ello, se requiere una temperatura de trabajo superior a su temperatura de fusión. En este caso, la temperatura de ensayo fue de 210 °C y una masa de 2,16 kg, tal y como establece la norma (ver **Figura 29**), con un tiempo de medición de 15 s y una boquilla de 1 mm de diámetro.



Figura 28. Imagen de la muestra de granza de material de PLA preparada para la realización del ensayo de índice de fluidez (MFI).

III. Experimental

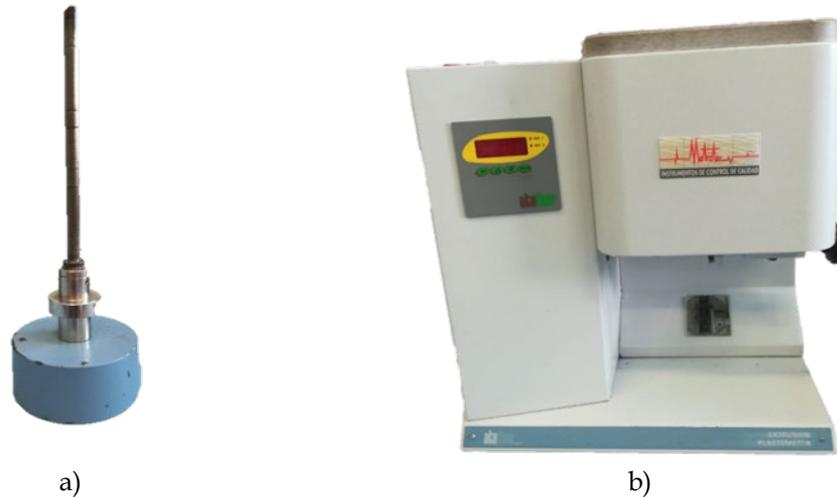


Figura 29. Fotografía de a) pistón con una masa de 1,26 kg para la realización del ensayo MFI y b) equipo MFI empleado en la caracterización de la fluidez de PLA reprocesado.

El índice de fluidez en masa (MFI), se expresa en gramos que pasan por la boquilla en un tiempo de 10 min, viene dado por la ecuación:

$$MFR (T, m_{nom}) = \frac{600 \times m}{t}$$

Donde:

T es la temperatura de ensayo en grados Celsius.

m_{nom} , es la masa, en kilogramos, que ejerce la carga nominal.

600, es el factor utilizado para convertir gramos por segundo en gramos por 10 min (600 s).

m , es la masa media de los cortes, en gramos.

t , es el intervalo de corte, en segundos.

La degradación polimérica o envejecimiento es un cambio en las propiedades de un polímero bajo la influencia de diversos factores. En este estudio, el factor fue el número de ciclos de reprocesado, que puede llevar

III. Experimental

asociado una reducción en el peso molecular que incide de forma directa sobre la fluidez del material, en general, aumentándola. Es posible cuantificar el grado de degradación en función de la variación en el índice de fluidez de una muestra sometida a diversos ciclos de reprocesado a través del parámetro PDI que representa el índice de degradación por efecto del procesado en un material. Este, se puede estimar para cada uno de los ciclos de reprocesado según la siguiente expresión:

$$\text{PDI} = \text{abs} \left[\frac{(\text{MFI}_0 + \text{MFI}_1 + \dots + \text{MFI}_n) - (n + 1)\text{MFI}_0}{(n + 1)\text{MFI}_0} \right]$$

donde abs significa valor absoluto, n es el número de ciclos de reprocesamiento y MFI_i es el índice de fluidez en el reprocesamiento i (para el polímero virgen $i = 0$). La degradación es proporcional a PDI; un polímero ideal, no degradado tiene $\text{PDI} = 0$, mientras que $\text{PDI} \gg 1$ indica una muy alta degradación.

III.3.3. Caracterización térmica.

TERMOGRAVIMETRÍA.

La termogravimetría (TGA) es una técnica de fácil utilización que permite analizar el comportamiento frente a degradación (pérdida de masa) del material por efecto de la temperatura. Entre otra información, el análisis TGA permite obtener diversos valores de temperatura característicos de la degradación del material como puede ser la temperatura de inicio y final de degradación de este. En el presente estudio se ha usado un equipo TGA/SDTA de Mettler -Toledo (New Castle, Delaware, USA). El ciclo térmico que se aplicó fue un ciclo dinámico

III. Experimental

desde una temperatura inicial de 30 °C, hasta temperatura final de 700 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. La atmosfera usada, fue aire. En la **Figura 30**.

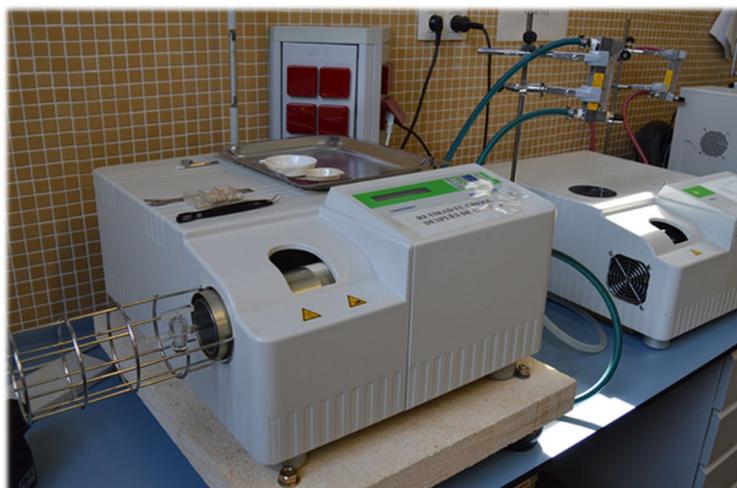


Figura 30. Fotografía del equipo de termogravimetría (TGA) empleado en la caracterización frente a degradación de PLA reprocesado.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

El análisis mediante calorimetría diferencial de barrido permite obtener una visión muy clara de las transiciones térmicas de los materiales poliméricos. Para la realización de este ensayo se utilizaron las directrices de la norma UNE EN ISO 11357, estableciendo un único método de ensayos para las diferentes mezclas de material. El programa térmico definido para la realización del estudio de la muestra virgen como de los distintos ciclos de extrusión estuvo formado por tres ciclos: dos ciclos de calentamiento y un ciclo de enfriamiento.

La primera etapa del ciclo consistió en un ciclo de calentamiento desde una temperatura de inicio de 30 °C hasta llegar a los 200 °C. La finalidad de este calentamiento es eliminar el historial térmico del material. La segunda etapa del ciclo consistió en un enfriamiento desde 200 °C hasta 0 °C. Finalmente, se llevó a

III. Experimental

cabo una tercera etapa de calentamiento desde 0 °C hasta 350 °C, hasta superar la degradación del material.

La velocidad de calentamiento/enfriamiento en cada una de las etapas del ciclo dinámico se estableció en 10 °C/min en atmosfera de nitrógeno (66 mL(min)). Se empleó un equipo DSC de Mettler-Toledo S.A., modelo DSC821e (Barcelona, España), cuyas especificaciones generales se resumen en la **Tabla 1**. La **Figura 31** muestra una imagen del equipo DSC empleado en la caracterización de los materiales en este trabajo.

Tabla 1. Resumen de las especificaciones técnicas del equipo DSC821e empleado en la caracterización térmica de PLA reprocesado.

Rango de temperaturas	-170 °C a 600 °C
Precisión de la temperatura	±0,2 °C
Reproducibilidad temperatura	±0,1 °C
Velocidad de calentamiento	0 °C/min (condiciones isotérmicas) a 100 °C/min
Velocidad de enfriamiento	20 °C/min a 0° y 10 °C/min a -150 °C
Precisión en medida de entalpía	± 2%
Tipo de sensor	Cerámico
Constante de tiempo de señal	2,3 s
Año de adquisición	2000

III. Experimental



Figura 31. Fotografía del equipo calorimetría diferencial de barrido (DSC) empleado en la caracterización de las transiciones térmicas de PLA reprocesado.

El equipo está formado por una célula con dos zonas circulares correspondientes a la muestra (S) y a la referencia (R). En cada una de estas se sitúa un crisol. En la referencia (R), se coloca un crisol de aluminio sellado sin ningún material en su interior y este servirá para determinar la diferencia de energías necesaria para observar las transiciones térmicas en el material que, con un peso en torno a 5-10 mg, se colocará en un crisol idéntico de aluminio y se posicionará en la celda correspondiente a la muestra (S). Ambas células están equipadas con múltiples termopares para medir con gran exactitud la temperatura y una resistencia de calentamiento independiente para cada una, para aportar o restringir el suministro de energía/calor a cada una de las celdas independientemente. En el rango de temperaturas característicos de los polímeros, es habitual emplear crisoles de aluminio de alta pureza con un volumen de 40 μL (**Figura 32**).

III. Experimental



Figura 32. Fotografía de los crisoles de aluminio y sus tapas para la realización de ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Mediante calorimetría diferencial de barrido se pueden identificar de una forma sencilla las transiciones térmicas más relevantes en un polímero. La temperatura de transición vítrea (T_g) se distingue por un salto de la línea base ya que no implica un cambio de estado, sino un cambio en la ordenación de las cadenas poliméricas que lleva parejo un cambio en la capacidad calorífica del material. Los procesos de fusión, con su temperatura característica (T_m) se suelen identificar con picos endotérmicos (que requieren el aporte de calor), mientras que los procesos de cristalización (con su temperatura característica, T_c) se identifican con picos o procesos exotérmicos, con desprendimiento de calor. Finalmente, la degradación se puede apreciar de diversas maneras según la naturaleza del polímero; puede apreciarse como un proceso exotérmico característico de la oxidación/combustión o un proceso endotérmico por rotura por pirólisis de las cadenas poliméricas.

El área encerrada en los picos está directamente relacionada con la energía (J/g) suministrada o liberada, permitiendo así, el cálculo de las entalpías de fusión y de cristalización. A partir de esta información, es posible determinar el porcentaje de cristalinidad de un polímero ($\% \chi_c$), mediante la siguiente expresión.

III. Experimental

$$\% \chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 * (1 - \omega)} * 100$$

Siendo:

ΔH_m , entalpía de fusión (J/g).

ΔH_{cc} , entalpía de cristalización (J/g).

ΔH_m^0 , entalpía de fusión teórica para un polímero completamente cristalino. Para el PLA esta entalpía adquiere un valor de 93 J/g;

$(1 - \omega)$, fracción de peso de PLA.

III.3.4. Caracterización termo-mecánica.

ANÁLISIS TERMOMECAÁNICO.

El análisis termomecánico viene definido por la medida del cambio de dimensiones de una muestra, bajo la acción de un programa de temperatura. Para ello, las muestras se someten a una carga mínima aplicada por el sensor de desplazamiento, y así conseguir valores de expansión, contracción o penetración en función de la temperatura.

El estudio se realizó mediante un termoanalizador Q400 de TA Instruments (Delaware, Estados Unidos de América). Se programó un barrido de temperaturas desde 0 °C hasta 140 °C, con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y una fuerza aplicada de 20 mN. En la Figura 33 se muestra una fotografía del equipo y un detalle esquemático de su funcionamiento, con un horno de color naranja, una base de apoyo cilíndrica de color gris y una aguja de

III. Experimental

que pivota sobre la muestra apoyada en la base del cilindro, que aplica una carga de bajas dimensiones para influir lo menos posible en la dilatación del material.

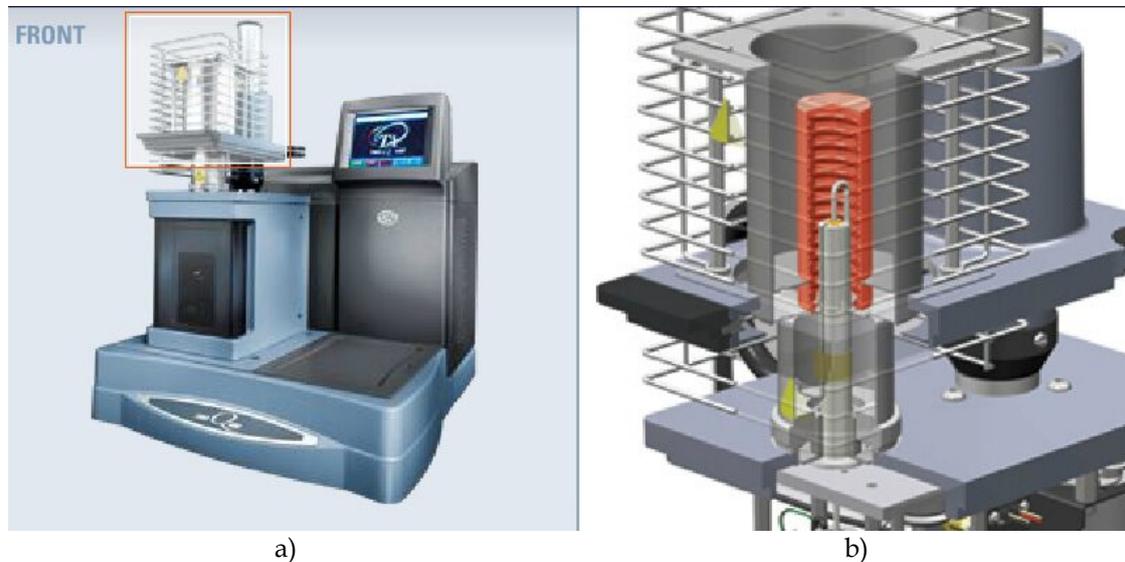


Figura 33. a) Fotografía del termoanalizador Q400 empleado en la caracterización dimensional de PLA reprocesado y b) esquema de los componentes del equipo TMA.

ANÁLISIS TÉRMICO MECÁNICO-DINÁMICO.

Con la realización de este ensayo, se pretende analizar el comportamiento viscoelástico del material en función de la temperatura, el tiempo y/o la frecuencia del esfuerzo dinámico. El ensayo consiste en la aplicación de un esfuerzo dinámico de tipo sinusoidal que permite determinar las propiedades mecánicas a partir del desfase existente entre el estímulo aplicado (tensión) y la respuesta del material (deformación).

Los materiales poliméricos presentan una naturaleza dual, debido a que por un lado se comportan como un sólido elástico ofreciendo una respuesta inmediata sin tener en cuenta la variable tiempo, respondiendo a la Ley de Hooke. Por otro lado, se comportan como líquidos viscosos ofreciendo una respuesta progresiva y dependiente del tiempo. La respuesta que ofrece un

III. Experimental

material plástico presenta un cierto retardo con relación al estado tensional aplicado debido a su viscoelasticidad. Por ello, resulta relevante el estudio de las características mecánicas dinámicas del material en función de la temperatura. Las propiedades más relevantes que se obtienen en un ensayo DMTA son las siguientes:

- **Módulo de almacenamiento (E_1 o E' , G_1 o G')**, que representa la naturaleza sólida a tracción (E) o a cortadura (G) del material.

- **Módulo de pérdidas (E_2 o E'' , G_2 o G'')**, que representa la componente viscosa del material representativa de la energía que se disipa por fricción interna entre las moléculas o cadenas poliméricas.

- **Ángulo de desfase (δ)**, representa el ángulo de retardo de la deformación con respecto a la tensión aplicada.

- **Factor de amortiguamiento o factor de pérdidas ($\tan(\delta)$)**, representa el cociente entre la energía perdida (representada por el módulo de pérdidas) y la energía almacenada (representada por el módulo de almacenamiento). Es una estimación de la energía que se disipa mediante fricción interna entre las cadenas poliméricas.

La caracterización DMTA se realizó mediante un analizador mecánico dinámico DMA1 (**Figura 34**) de METTLER-TOLEDO (Schwerzenbach, Suiza). El ensayo se llevó a cabo en flexión en voladizo a una frecuencia de 1 Hz, con una velocidad de calentamiento de 2 °C /min entre 20 °C y 140 °C, con un control de deformación de 10 μ m. Las dimensiones de las muestras para este ensayo fueron 10x7x1 mm³.



Figura 34. a) Fotografía del analizador mecánico dinámico DMA1 de Mettler-Toledo empleado en la caracterización mecánico-dinámica de PLA reprocesado.

III.3.5. Caracterización morfológica de superficie de fractura.

Se realizó un estudio de la morfología de la superficie fractura de las muestras mediante microscopía electrónica 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 35a**). Para que las muestras fuesen conductoras, previamente a su observación mediante FESEM, estas se sometieron a un proceso de “*sputtering*” en un recubridor (“*sputter-coater*”) modelo SC7620 suministrado por Quorum Technologies Ltd. EMITECH (East Sussex, United Kindom) (ver **Figura 35b**).

III. Experimental



a)

b)

Figura 35. Fotografía de a) Microscopio FESEM de Oxford Instruments y b) Equipo recubridor o “sputter-coater” para proporcionar conductividad a las muestras de polímero.

El recubrimiento se llevó a cabo en condiciones de alto vacío mediante un proceso de deposición física en fase vapor con una aleación de oro-paladio, en atmósfera de argón. La **Figura 36** muestra el material y la preparación de las muestras para observación mediante FESEM.



a)

b)

Figura 36. Fotografía de a) material empleado para la preparación de las muestras para el recubrimiento y b) muestras preparadas para su observación mediante FESEM.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. Influencia de los ciclos de reprocesado de PLA en las propiedades mecánicas y morfológicas.

El PLA es un polímero muy sensible al procesado; incluso un solo procesado puede provocar deterioro en el material como consecuencia de la sensibilidad por la hidrólisis que conduce a una reducción del peso molecular y, en consecuencia, de otras propiedades ligadas a la estructura del polímero [78, 81]. Entre estas propiedades, destacan las propiedades mecánicas. Es evidente que si un solo procesado en el PLA puede afectar las propiedades de éste, el creciente número de reprocesados va a tener, presumiblemente, un importante impacto en las propiedades globales del PLA pudiendo llegar a condicionar el reciclado del mismo tal y como ocurre en el reciclado del PET [82].

En la **Tabla 2** se muestra un resumen de los parámetros más relevantes obtenidos mediante la realización del ensayo de tracción. El PLA procesado sin extrusión previa (PLA0), presenta una tensión de rotura de 54.8 MPa, junto con un módulo a tracción o de Young de 1075 MPa, indicando que es un material bastante rígido y con una tensión de rotura, relativamente elevadas, comparables a las del poliestireno (PS) y el polietilén tereftalato (PET). No obstante, el alargamiento a la rotura es relativamente bajo, indicando que se trata de un material bastante frágil. De hecho, el alargamiento a la rotura, $\% \varepsilon_b$, para el PLA sin extrusión previa es tan solo de 9,73%. Como se puede apreciar en la **Tabla 2**, el número de ciclos de reprocesado influye de forma significativa en las propiedades mecánicas a tracción. Con la rotura de las cadenas, el material puede adquirir mayor cristalinidad y, en consecuencia, se vuelve más rígido (mayores valores de módulo de tracción), y menor capacidad de deformación, con valores

III. Experimental

decrecientes del alargamiento a la rotura. Destacan los valores obtenidos después de 6 ciclos de extrusión con una tensión de rotura de 51,2 MPa (que representa una reducción porcentual del 6,6%, que es relativamente insignificante, considerando la agresividad de los 6 ciclos de reprocesado por extrusión).

El alargamiento a la rotura, $\% \epsilon_b$, disminuye progresivamente hasta valores del orden de 6,28% para PLA con 6 ciclos de reprocesado. Esta disminución representa, porcentualmente, una reducción del 35,5%. Evidentemente, el módulo de tracción se incrementa. Hay que tener en cuenta que el módulo de tracción o de Young, representa el cociente entre la tensión aplicada y la elongación en la zona de comportamiento elástico lineal ($E = \sigma / \epsilon$). Como se ha descrito, los valores de tensión se ven ligeramente reducidos con los ciclos de reprocesado pero los valores de elongación se ven notablemente reducidos. Como el valor de la elongación (ϵ) está en el denominador y se reduce proporcionalmente en mayor medida, el resultado global de este cociente es superior, de ahí que el módulo incremente con el número de ciclos de reprocesado, indicando una mayor rigidez del material, asociada a una fragilización de este [83].

Tabla 2. Resumen de las propiedades mecánicas a tracción de PLA sometidos a diferentes ciclos de reprocesado.

Material	Fuerza Max. (N)	Tensión de rotura, σ_b (MPa)	Módulo de tracción (E_t) (MPa)	Alargamiento a la rotura ($\% \epsilon_b$)
PLA0	2226±72	54,8±0,7	1075±14	9,73±0,04
PLA1	2217±33	54,0±0,8	1106±81	8,80±0,47
PLA2	2211±33	53,8±0,7	1128±94	8,79±0,33
PLA3	2153±40	53,4±0,4	1165±73	8,49±0,28
PLA4	2082±40	52,1±1,0	1173±45	7,27±0,71
PLA5	2052±29	51,5±1,3	1165±31	6,28±0,21
PLA6	2043±35	51,2±0,9	1133±41	6,28±0,11

III. Experimental

En la **Figura 37**, se observa de forma gráfica la evolución de las diferentes propiedades obtenidas mediante el ensayo de tracción. Los reprocesados tienen un efecto importante sobre la ductilidad del material, es decir, la capacidad de deformación; en consecuencia, el material va incrementando progresivamente su rigidez y, consecuentemente, su fragilidad. Hasta el 3^{er} reprocesado, las propiedades mecánicas no se ven excesivamente deterioradas. Es a partir de 4^o reprocesado cuando la reducción en el alargamiento adquiere importantes dimensiones y, con ello, el aumento de rigidez y fragilización del material. Merece la pena destacar que el primer ciclo de extrusión no provoca unos cambios significantes en el material, indicando que su reciclado es posible.

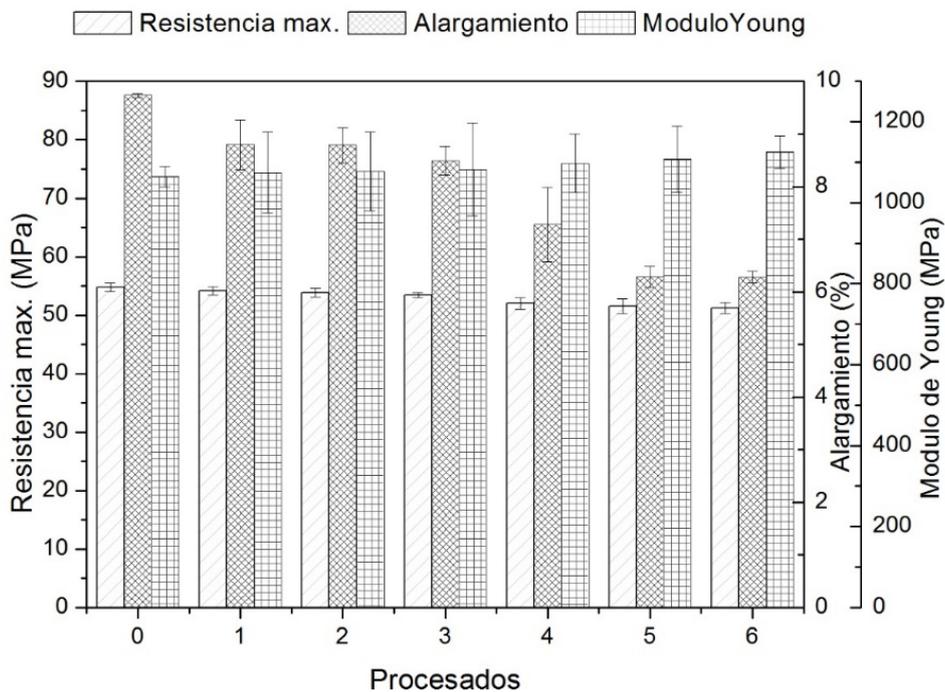


Figura 37. Gráfico de barras que muestra la evolución de las propiedades mecánicas a tracción de PLA sometidos a diferentes ciclos de reprocesado mediante extrusión.

III. Experimental

Además de las propiedades mecánicas a tracción, también se ha evaluado la influencia de los ciclos de reprocesado de PLA sobre la dureza del material en función del aumento de ciclos de extrusión. La **Figura 38**, resumen los valores de dureza Shore D del PLA virgen (PLA0) y del PLA con número creciente de ciclos de reprocesado. A medida que aumentan los ciclos de reprocesado, el material experimenta una progresiva reducción de la dureza. Este fenómeno era esperable, en tanto en cuanto la dureza está relacionada con la resistencia a la penetración y, como se ha descrito previamente, la resistencia de los materiales se ve reducida a medida que aumentan los ciclos de reprocesado. El rango de variabilidad de la dureza se extiende desde valores de 84 Shore D para PLA0 hasta valores de 62 Shore para el material reprocesado por 6 ciclos.

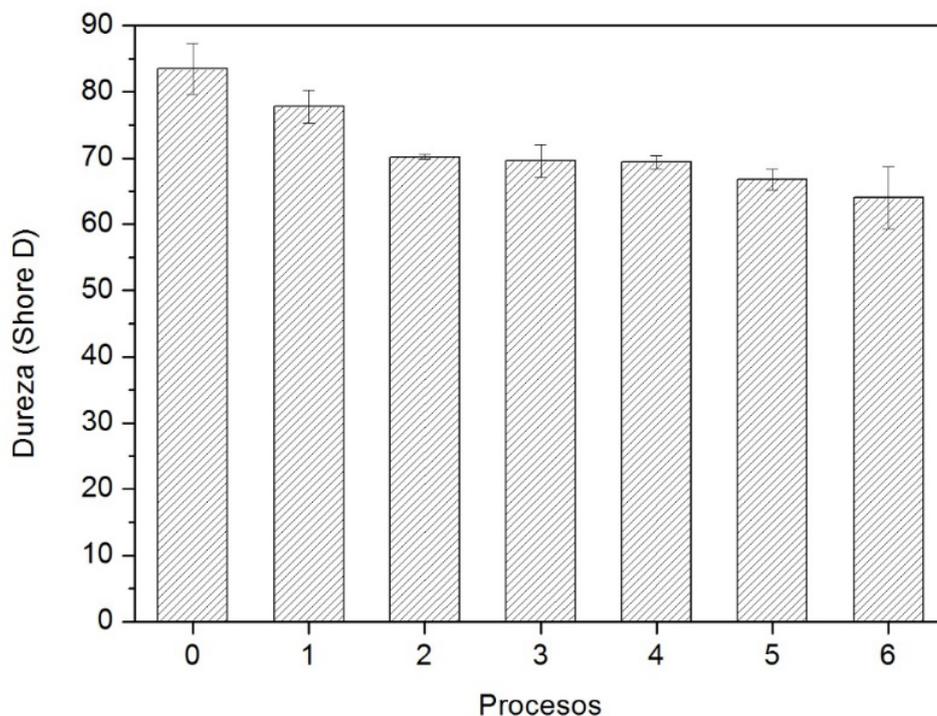


Figura 38. Gráfico de barras que muestra la evolución de las propiedades mecánicas a tracción de PLA sometidos a diferentes ciclos de reprocesado mediante extrusión.

IV. Resultados y discusión

Otra de las propiedades altamente sensibles a los ciclos de reprocesado es la resistencia al impacto o resiliencia. Esta propiedad está directamente relacionada con propiedades mecánicas resistentes (tensión de rotura) y dúctiles (alargamiento a la rotura) y representa la energía que es capaz de absorber un material en el proceso de deformación y rotura con aplicación instantánea del esfuerzo mediante condiciones de impacto. Para calcular la resistencia al impacto de los diferentes materiales, se tiene en cuenta el área de la probeta y la energía absorbida en el ensayo. Para ello, se usa la expresión para probetas sin entalla, que describe la norma UNE EN ISO 179-1:2010.

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h * b} * 10^3$$

Siendo:

E_c , energía absorbida en la rotura de la probeta (J).

h , espesor de la probeta (mm).

b , anchura de la probeta (mm).

En la **Figura 39** se muestra la evolución de la energía de impacto Charpy en función del número de ciclos de reprocesado. Destaca el valor inicial de energía de impacto correspondiente al PLA0 (sin extrusión previa), que se sitúa en torno a 60 kJ/m². Este valor se mantiene prácticamente invariable con el primer reprocesado. En el 2º y 3º reprocesado, ya se empieza a distinguir una reducción de la capacidad de absorción de energía y, de nuevo, es a partir del 4º ciclo cuando se aprecia una pérdida notable de las propiedades frente a impacto, con valores de energía absorbida en impacto Charpy inferiores a 30 kJ/m², que

IV. Resultados y discusión

representa una reducción porcentual de más del 50%. Este comportamiento se ha observado en sistemas de PLA con fibras de celulosa [84].

Esta disminución progresiva de la capacidad de absorción de energía está ligada al proceso de degradación que experimental el PLA en cada uno de los ciclos de reprocesado [84, 85]. En cada uno de estos ciclos, se produce una fragmentación de las cadenas poliméricas, dando lugar a segmento de menor longitud. Estos segmentos se pueden ordenar con mayor facilidad que las enormes cadenas poliméricas iniciales. Con ello, el material aumenta su grado de cristalinidad tal y como se verá más adelante y ello repercute en una fragilización del material y una notable reducción de la capacidad de deformación del material; en consecuencia, la capacidad de absorción de energía se ve notablemente afectada por estos cambios estructurales [83].

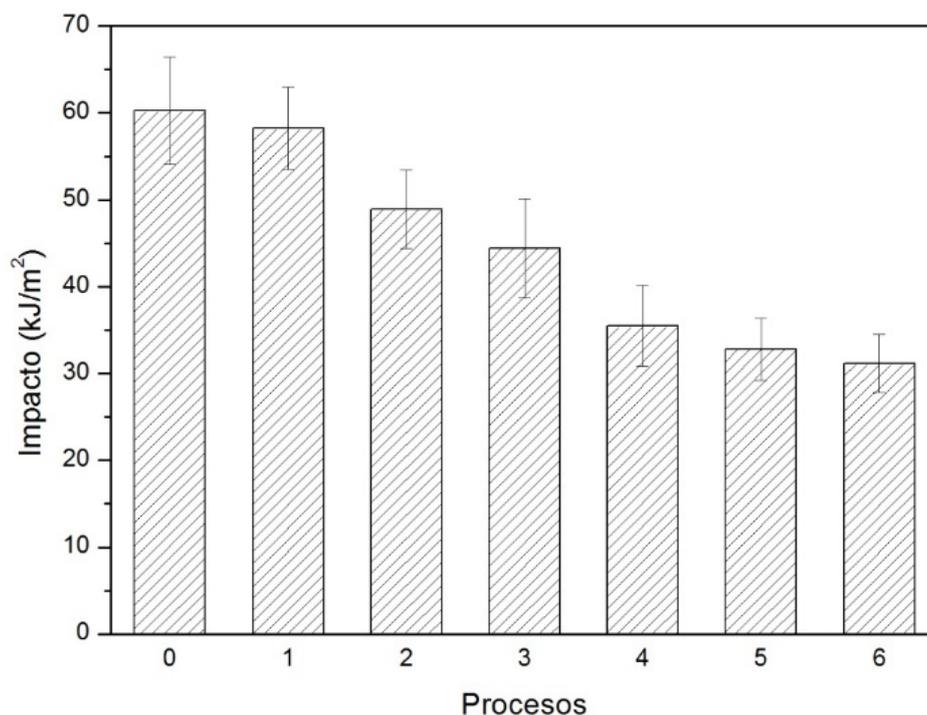


Figura 39. Gráfico de barras que muestra la evolución de energía de impacto Charpy (kJ/m²) de PLA sometidos a diferentes ciclos de reprocesado mediante extrusión.

IV. Resultados y discusión

Evidentemente, las propiedades mecánicas están completamente ligadas a los cambios que se producen en el material durante los ciclos de reprocesado. Por ello, a continuación se muestran las imágenes FESEM correspondientes a las probetas fracturadas en el ensayo de impacto.

Las micrografías expuestas se muestran comparativamente a 100 aumentos. Mediante estas, se realiza un análisis morfológico de las superficies de fractura por impacto de las muestras ensayadas. Estas evidencian cómo el PLA experimenta una fragilización de forma proporcional al aumento de los ciclos de reprocesado. Esto pone de manifiesto la degradación del material.

La **Figura 40a**, pertenece a la fractura del PLA virgen, solamente inyectado; muestra una superficie relativamente lisa. Las grietas presentan poca altura y los bordes son indicativos de absorción de energía por impacto, debido al redondeo de estos. El PLA con un ciclo de reprocesado (PLA1), mantiene cierta homogeneidad en la superficie de fractura (**Figura 40b**), con un ligero aumento de rugosidad. Sin embargo, para 2 ciclos de procesado se observan frentes de grieta más marcados (**Figura 40c**), con formaciones en paralelo durante el crecimiento y propagación de la grieta en el proceso de fractura, y con escalones más marcados. Esta morfología es indicativa de una cierta fragilización del material, que se traduce en una menor absorción de energía durante la rotura por impacto. Al aumentar los ciclos de procesado, 3, 4, 5 y 6, se observa este mismo fenómeno. En todas las imágenes FESEM se observan morfologías de fractura correspondientes a un comportamiento cada vez más frágil. Hay un marcado aumento de la rugosidad superficial debido al aumento del tamaño de los escalones formados por las grietas. Estas grietas son las responsables de la rotura final del polímero, y observando las características mecánicas analizadas con anterioridad, corroboran la menor capacidad de absorción de energía por impacto por la degradación de sufre el PLA en cada ciclo de reprocesado [85, 86].

IV. Resultados y discusión

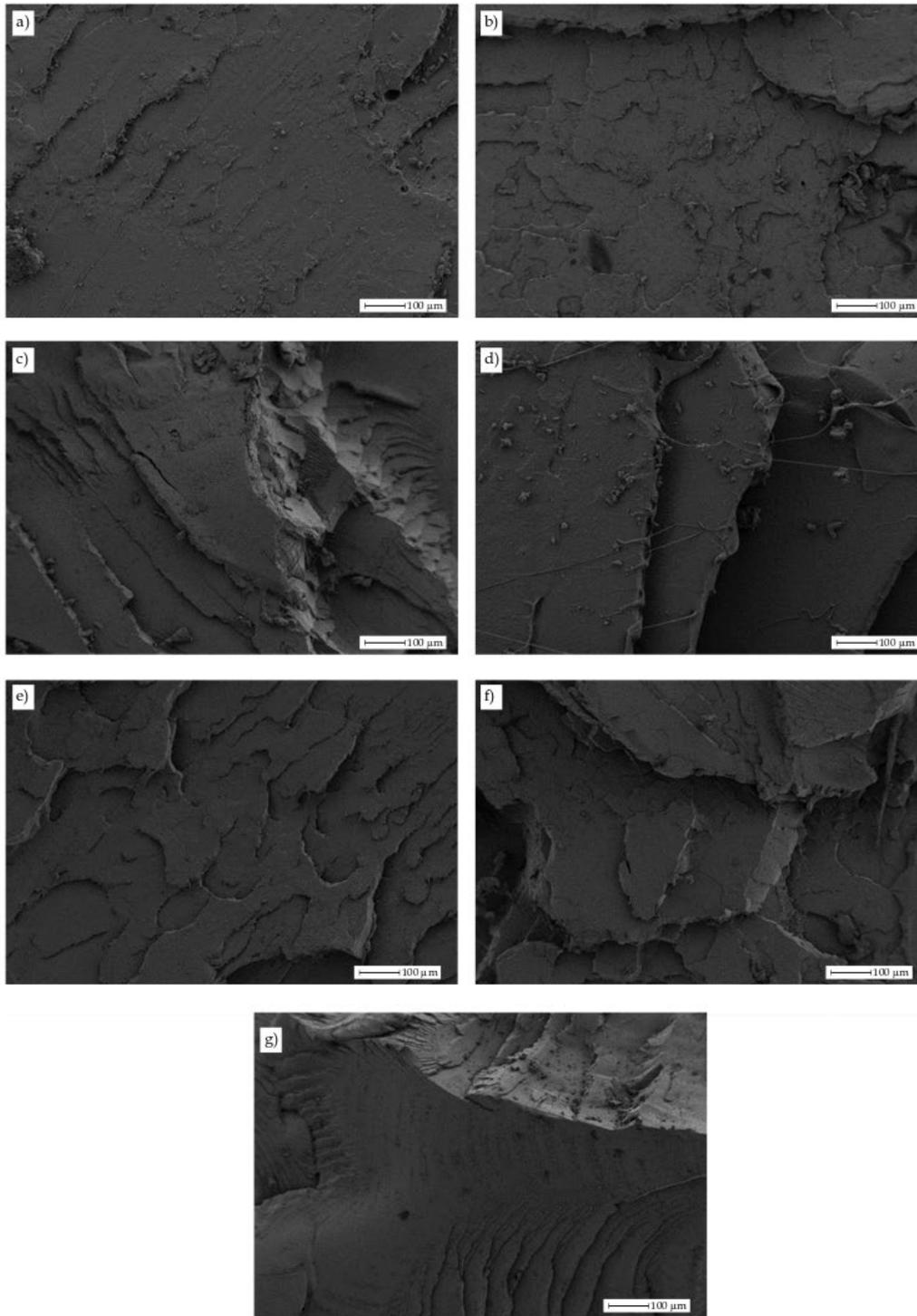


Figura 40. Imágenes FESEM (100x) correspondientes a la superficie de fractura de las probetas de impacto Charpy de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado, a) 0 ciclos , b) 1 ciclo, c) 2 ciclos, d) 3 ciclos, e) 4 ciclos, f) 5 ciclos y g) 6 ciclos.

IV.2. Influencia de los ciclos de reprocesado en la fluidez y propiedades térmicas de PLA.

IV.2.1. Variación del índice de fluidez (MFI) con los ciclos de reprocesado.

Como se ha descrito anteriormente, los poliésteres alifáticos son especialmente sensibles a los procesos de degradación hidrolítica; es decir, fragmentación de las cadenas por efecto del agua sobre los grupos éster, tal y como se muestra en la **Figura 41** [14, 17, 38].

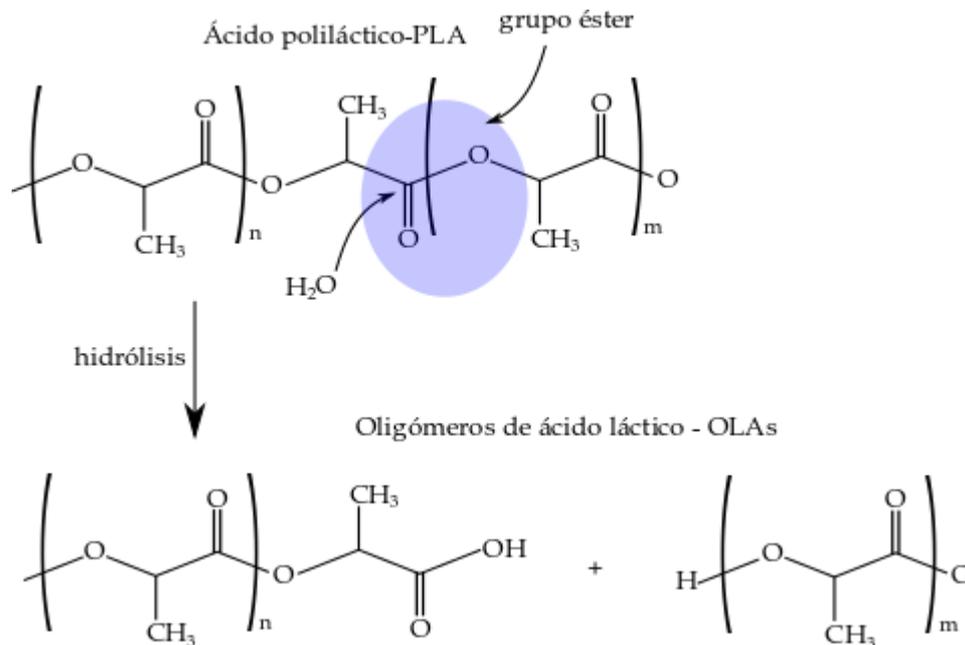


Figura 41. Representación esquemática de la fragmentación por hidrólisis de los grupos éster de las cadenas poliméricas de PLA en presencia de agua.

IV. Resultados y discusión

Esta fragmentación se traduce en cadenas más cortas, evidentemente, que pueden fluir con mayor facilidad que las cadenas de mayor longitud. En este sentido, una medida directa de la degradación del material después de los ciclos de reprocesado es la viscosidad o fluidez del fundido. En la **Tabla 3** se resumen los valores y los incrementos porcentuales con relación al PLA0. Hasta el 4º ciclo de reprocesado, el incremento de fluidez está entre el 10 y el 20%; no obstante, a partir del 5º proceso de reciclado, la fluidez incrementa un 40% y prácticamente se duplica con el 6º reprocesado.

Estos resultados están en concordancia con los descritos previamente con relación a las propiedades mecánicas y evidencian que, los primeros ciclos de reprocesado no son críticos en la degradación de PLA; no obstante, a partir del 4º reprocesado, los efectos de la degradación son claramente detectables tanto en las propiedades mecánicas como en la variación de la fluidez [79, 83, 87].

Tabla 3. Resumen de la variación del índice de fluidez (MFI) de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado, junto con su variación porcentual.

Material	MFI (g/10 min)	$\Delta\%$
PLA0	10,0±1,6	-
PLA1	11,1±1,4	11,0
PLA2	11,3±1,3	13,0
PLA3	11,4±2,5	14,0
PLA4	11,8±0,9	18,0
PLA5	14,0±1,3	40,0
PLA6	19,2±2,5	92,0

En la **Figura 42** se muestra la evolución del índice de fluidez (MFI) en función de los ciclos de reprocesado donde se aprecia, de forma gráfica, que los

IV. Resultados y discusión

primeros ciclos de reprocesado no interfieren de forma crítica en la fluidez; sin embargo, a partir del 4º ciclo de reprocesado, los efectos son claramente evidentes.

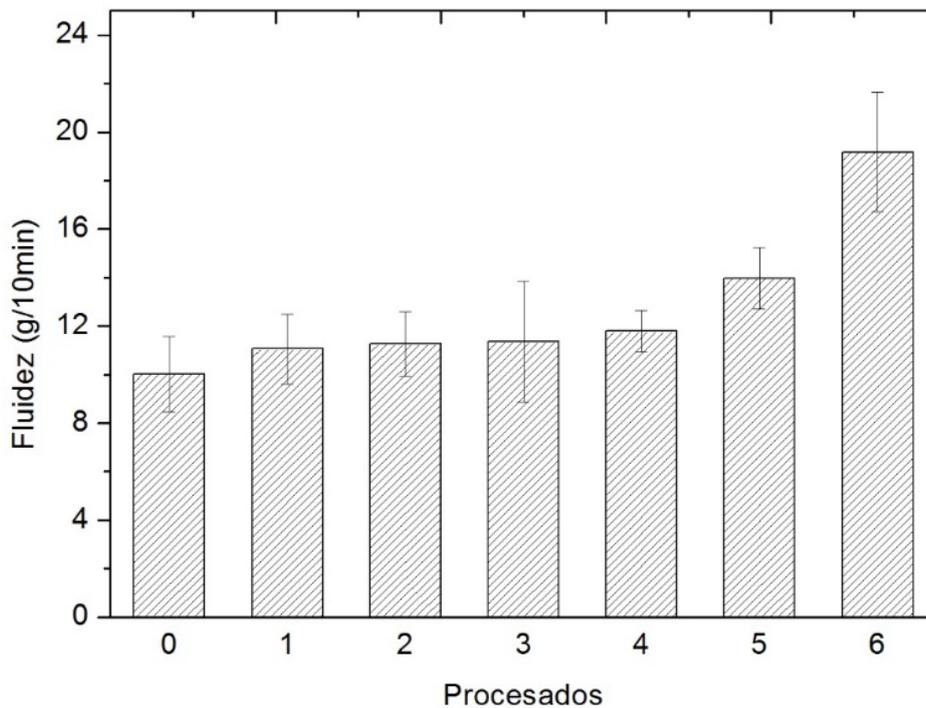


Figura 42. Gráfico de barras que muestra la evolución del índice de fluidez (MFI) de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado.

IV.2.2. Variación de las propiedades térmicas de PLA en función de los ciclos de reprocesado.

Las propiedades térmicas del PLA se pueden obtener mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Con esta técnica es posible identificar la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización en frío (T_c) y la temperatura de fusión (T_m), entre otras. Además, es posible calcular el grado de cristalinidad a partir de los valores de las entalpías de fusión y de cristalización en frío, designadas como ΔH_m y ΔH_{cc} , respectivamente, y que están

IV. Resultados y discusión

directamente relacionadas con las áreas de los picos correspondientes a dichos procesos. En la **Figura 43**, se muestra un gráfico comparativo de los termogramas DSC del PLA sometido a diferentes procesos de reprocesado. En relación con el PLA0, directamente inyectado sin previa extrusión, se aprecia la transición vítrea en torno a 60 °C, identificable a través de un salto de la línea base. No se detecta el proceso de cristalización en frío y, con relación a la fusión, el pico se sitúa en torno a 150 °C; no obstante, la intensidad de este pico es relativamente baja e indica un bajo grado de cristalinidad que puede admitir el material. El gráfico DSC correspondiente al primer reprocesado, no difiere del anterior y, de nuevo se identifica la T_g , en torno a 60 °C y un pequeño pico de fusión en torno a 150 °C.

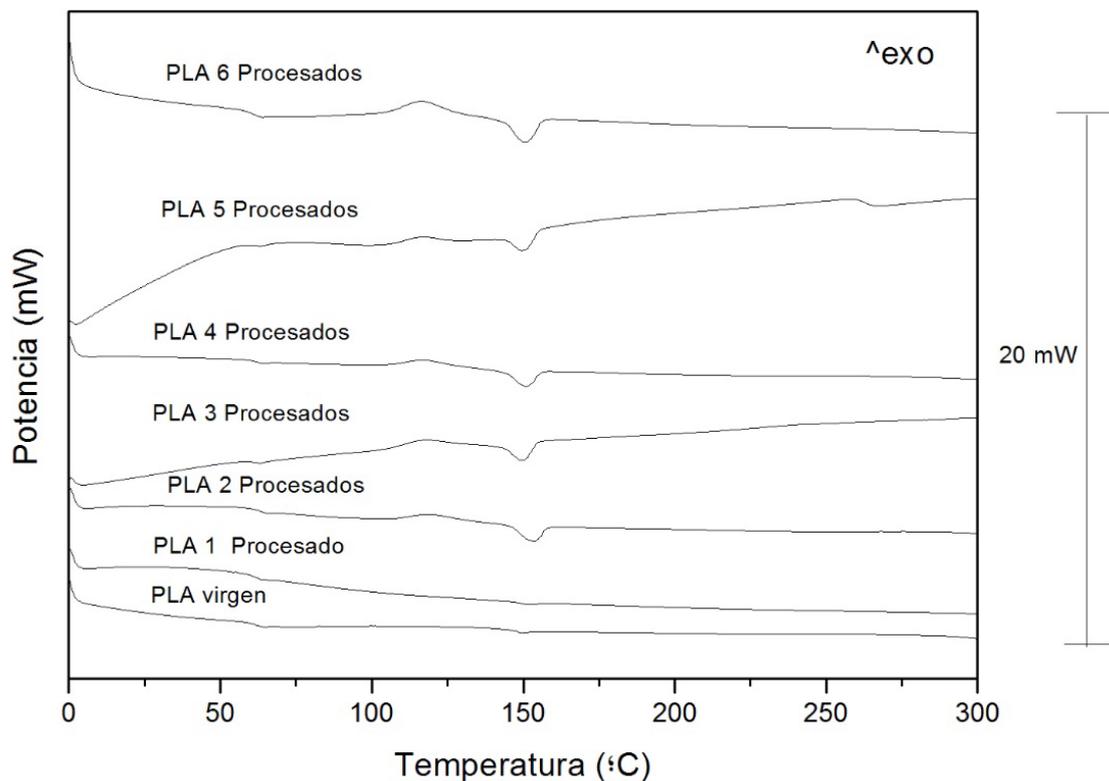


Figura 43. Gráfico comparativo de las curvas DSC de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado.

IV. Resultados y discusión

El segundo reprocesado sí que produce cambios importantes en el comportamiento térmico del PLA. Al igual que en los termogramas previos, se distingue claramente la T_g como un salto de línea base alrededor de 60 °C y aparece un pico de cristalización en frío con pico centrado en 120 °C. Este pico indica que el material se ha enfriado rápidamente en el proceso de fabricación y no ha podido alcanzar el máximo grado de cristalinidad que su estructura le permite. Este grado de cristalinidad se ha visto enormemente incrementado tal como sugiere la magnitud del pico de fusión situado en torno a 150 °C. A partir de este 2º reprocesado, las curvas DSC para PLA reprocesado con número creciente de ciclos, muestran las mismas transiciones, pero el pico correspondiente a la cristalización en frío se intensifica, de la misma manera que el pico de fusión incrementa su área [87]. Estas consideraciones indican, de forma cualitativa, que se produce un incremento de la cristalinidad en el material como sugerían los resultados correspondientes al incremento de la fluidez analizados en el apartado anterior. En la **Tabla 4** se resumen los parámetros térmicos más relevantes obtenidos del segundo ciclo de calentamiento de los materiales en la técnica DSC.

Tabla 4. Resumen de las principales transiciones y procesos térmicos de PLA sometido a diferentes reprocesados obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Material	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	$\% \chi_c$ (%)
PLA0	61,4	-	-	149,4	4,0	4,3
PLA1	61,9	-	-	151,5	2,5	2,7
PLA2	63,6	119,2	6,5	153,7	16,6	17,8
PLA3	64,4	117,1	10,3	150,0	16,9	18,2
PLA4	61,9	116,8	9,0	150,6	18,2	19,6
PLA5	63,3	116,8	11,4	150,3	16,6	17,8
PLA6	61,1	116,0	19,8	150,2	27,4	29,5

IV. Resultados y discusión

El grado o porcentaje de cristalinidad ($\% \chi_c$) se ha estimado sobre la entalpía de fusión que muestra la máxima cristalinidad que alcanza el material, independientemente de la velocidad de enfriamiento. Como puede apreciarse, el PLA virgen presenta una baja cristalinidad en torno al 4,3%. Si bien en el primer reprocesado no se aprecia un incremento de cristalinidad ya que la degradación en el material no es significativa tal y como sugieren los índices de fluidez, a partir del 2º reprocesado la cristalinidad máxima se ve incrementada hasta 17,8%, que es notablemente superior a la del PLA virgen (PLA0). La tendencia con relación al grado de cristalinidad ($\% \chi_c$) es claramente creciente, destacando el valor de 29,5% que presenta el PLA sometido a 6 ciclos de reprocesado.

Estos resultados avalan las hipótesis previas que sean realizado tanto en el análisis de las propiedades mecánicas como de la fluidez. El aumento de cristalinidad es el responsable de la variación en las propiedades mecánicas, ya que las zonas cristalinas están notablemente más empaquetadas que las zonas amorfas. De esta manera, el material ofrece mayor resistencia a la deformación, con valores de módulo superiores y una reducción considerable en el alargamiento a la rotura.

En cuanto a la influencia de la fluidez en la cristalinidad, tal y como se ha descrito previamente, la degradación provoca una fragmentación de las cadenas poliméricas de PLA. Esta fragmentación se traduce en mayor movilidad y, en consecuencia, mayor fluidez tal y como se ha observado. Pero además de este efecto sobre la fluidez, la mayor movilidad de las cadenas poliméricas facilita la ordenación de estas en una estructura ordenada/empaquetada que contribuye a un claro incremento de la cristalinidad en el material a medida que incrementa el número de ciclos de reprocesado.

En cuanto a la T_g , se aprecia un ligero incremento hasta el 3º ciclo de reprocesado, con ciertas oscilaciones de los resultados. Este incremento se explica

IV. Resultados y discusión

teniendo en cuenta que, con el incremento de cristalinidad, la fase amorfa ve reducida ligeramente su movilidad debido a la interacción con las zonas cristalinas. En algunas muestras se alcanza más de 63 °C en la T_g , que es superior a la del PLA virgen (61,4 °C). Por encima del 4º reprocesado, se empieza a distinguir una ligera tendencia decreciente en la T_g ya que el tamaño de las moléculas se ha reducido de forma tan relevante que ven incrementada su movilidad en las zonas amorfas.

En cuanto al proceso de cristalización en frío ("*cold crystallization*"), el pico característico también se desplaza hacia valores más bajos debido a incrementada movilidad de las cadenas poliméricas tras su fragmentación. Con relación al punto de fusión, se mantiene en torno a 150 °C en prácticamente todos los materiales, indicando que no se producen grandes cambios en la estructura de las zonas cristalinas [88].

Además del estudio de las transiciones térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), también se ha realizado un estudio preliminar sobre el efecto del reprocesado en la degradación del material. Para ello se ha empleado la técnica de análisis termogravimétrico (TGA). La termogravimetría es una técnica de fácil utilización que permite estudiar el comportamiento del material polimérico en condiciones de altas temperaturas, que provocan al degradación y descomposición de este. En la **Figura 44** se muestra el gráfico TGA correspondiente al PLA virgen y al PLA sometido a un reprocesado. Como se puede apreciar, el proceso de descomposición del PLA se produce en una sola etapa tal y como demuestra el gráfico TGA, con un único salto ligado a la pérdida de peso por degradación del material. Con relación al PLA sometido a un reprocesado, el comportamiento es notablemente diferente. Se aprecia claramente que se degrada con mayor facilidad ya que la curva TGA características se desplaza hacia temperaturas más bajas [87].

IV. Resultados y discusión

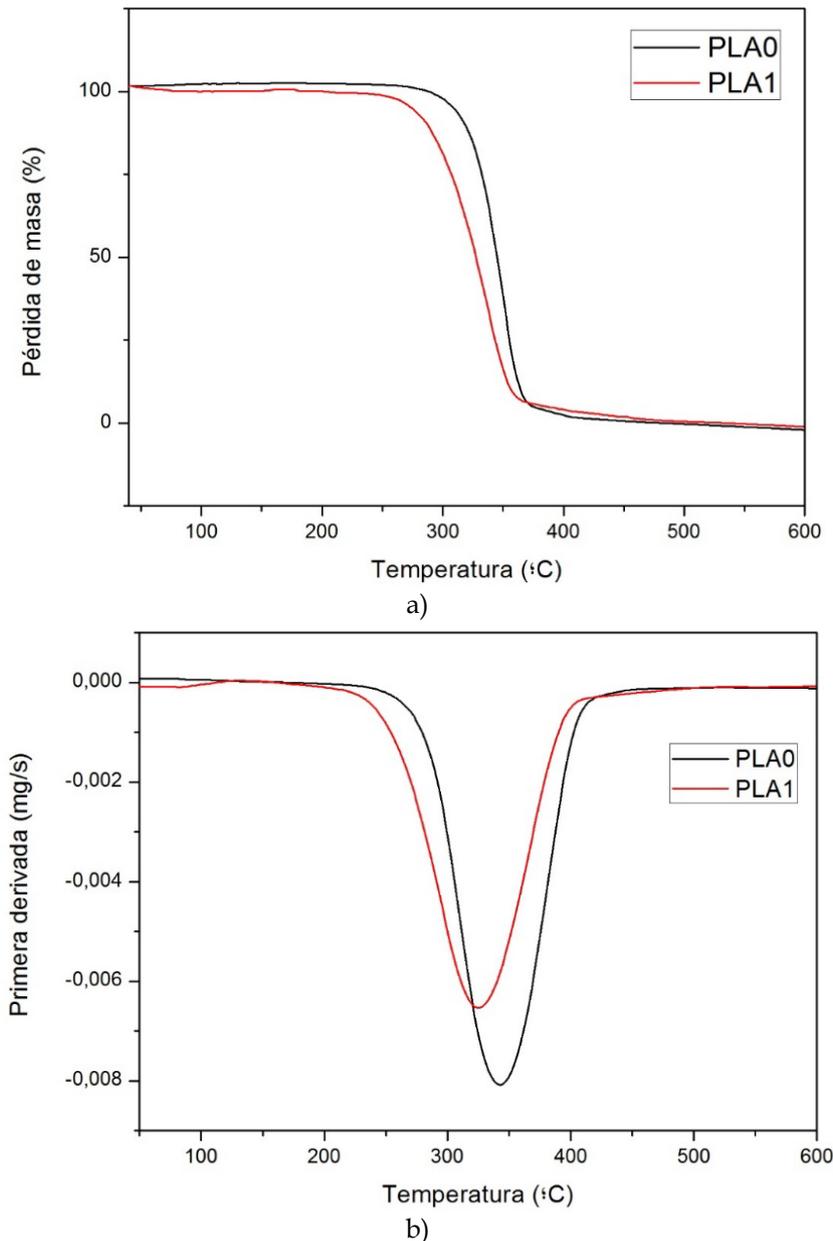


Figura 44. a) Gráfico termogravimétrico (TGA) y b) primera derivada de curva termogravimétrica (DTA) correspondientes a PLA virgen y PLA sometido a un ciclo de reprocesado.

Si bien a nivel cualitativo las diferencias con tan solo un reprocesado son evidentes, si se comparan los valores correspondientes al inicio de la degradación ($T_{5\%}$ o temperatura necesaria para una pérdida de masa de 5%) y la temperatura de máxima velocidad de reacción (T_{max}), es evidente la influencia de los ciclos de reprocesado. Con relación a la $T_{5\%}$, el PLA virgen presenta un valor de 302,6 °C y este valor se reduce has

IV. Resultados y discusión

valores de 274,8 °C en el PLA con solo 1 ciclo de reprocesado. Idéntica tendencia se obtiene con el valor de la T_{max} , que se corresponde con el pico mínimo de la curva DTG (**Figura 44b**). Esta temperatura de máxima velocidad de degradación pasa de 343,8 °C (PLA virgen) hasta valores de 325,9 °C en el PLA con 1 ciclo de reprocesado. Esta disminución de la estabilidad térmica está directamente relacionada con los procesos de hidrólisis y degradación térmica que provocan la aparición de radicales libres que, finalmente actúan como catalizadores de las reacciones de descomposición.

IV.3. Efecto de los ciclos de reprocesado de PLA en las propiedades termomecánicas.

IV.3.1. Caracterización termomecánica (TMA) de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado.

El análisis termomecánico (TMA) permite estudiar la estabilidad dimensional de los materiales en función de un programa de temperatura. En este trabajo, se ha realizado un estudio preliminar para establecer el posible efecto de la degradación debida a los ciclos de reprocesado en el coeficiente de expansión térmica lineal (CLTE). Este parámetro se obtiene a partir del cálculo de la pendiente de la curva de variación de dimensiones en función de la temperatura. La **Tabla 5** muestra un resumen de los CLTE de PLA sometido a varios ciclos de reprocesado. No se han evaluado todas las muestras debido a la presencia de microgrietas en las que están sometidas a mayor número de ciclos de reprocesado que pueden proporcionar resultados incoherentes.

Tabla 5. Variación del coeficiente de expansión térmica lineal (CLTE) de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado antes y después de la temperatura de transición vítrea, T_g .

Material	Antes de la T_g ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$)	Después de la T_g ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$)
PLA0	947,7	1091,6
PLA1	679,7	1018,8
PLA2	598,1	789,5
PLA3	536,5	1023,4

IV. Resultados y discusión

El PLA virgen presenta un CLTE de $947,7 \mu\text{m}/\text{m } ^\circ\text{C}$ y se aprecia una disminución a medida que aumenta el número de ciclos de reprocesado [89]. Este comportamiento indica que el material presenta mayor estabilidad dimensional alcanzando valores mínimos de $536,5 \mu\text{m}/\text{m } ^\circ\text{C}$ en el material sometido a 3 ciclos de reprocesado. Al aumentar el contenido en fase cristalina, el material gana rigidez y ello repercute de forma directa en una disminución de la dilatación con la temperatura tal y como se aprecia en la **Tabla 5**. Esta tendencia se aprecia claramente en los valores de CLTE calculados por debajo de la T_g . Por encima de la T_g , el material ha reblandecido mucho y su CLTE aumenta de forma apreciable, no llegando a distinguirse con claridad la tendencia de estabilización de las dimensiones anteriormente descrita.

Estos resultados son coherentes con el resto de las caracterizaciones que se han llevado a cabo en el PLA con diferentes ciclos de reprocesado. La caracterización térmica aporta los parámetros de mayor utilidad para entender esta mejora en la estabilidad dimensional, que está completamente ligada al aumento de la fase cristalina a medida que se incrementan los ciclos de reprocesado.

IV.3.2. Caracterización térmica mecánica-dinámica (DMTA) de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado.

El análisis térmico mecánico dinámico (DMTA), aporta información sobre la rigidez del material en condiciones de aplicación de un esfuerzo dinámico (habitualmente una tensión de tipo sinusoidal). En particular, la información más relevante que se obtiene mediante el análisis DMTA es la evolución del módulo de almacenamiento (E') y del factor de pérdidas ($\tan \delta$) en función de la temperatura. En la **Figura 45** se muestran los gráficos DMTA de PLA sometidos a diferentes ciclos de reprocesado.

IV. Resultados y discusión

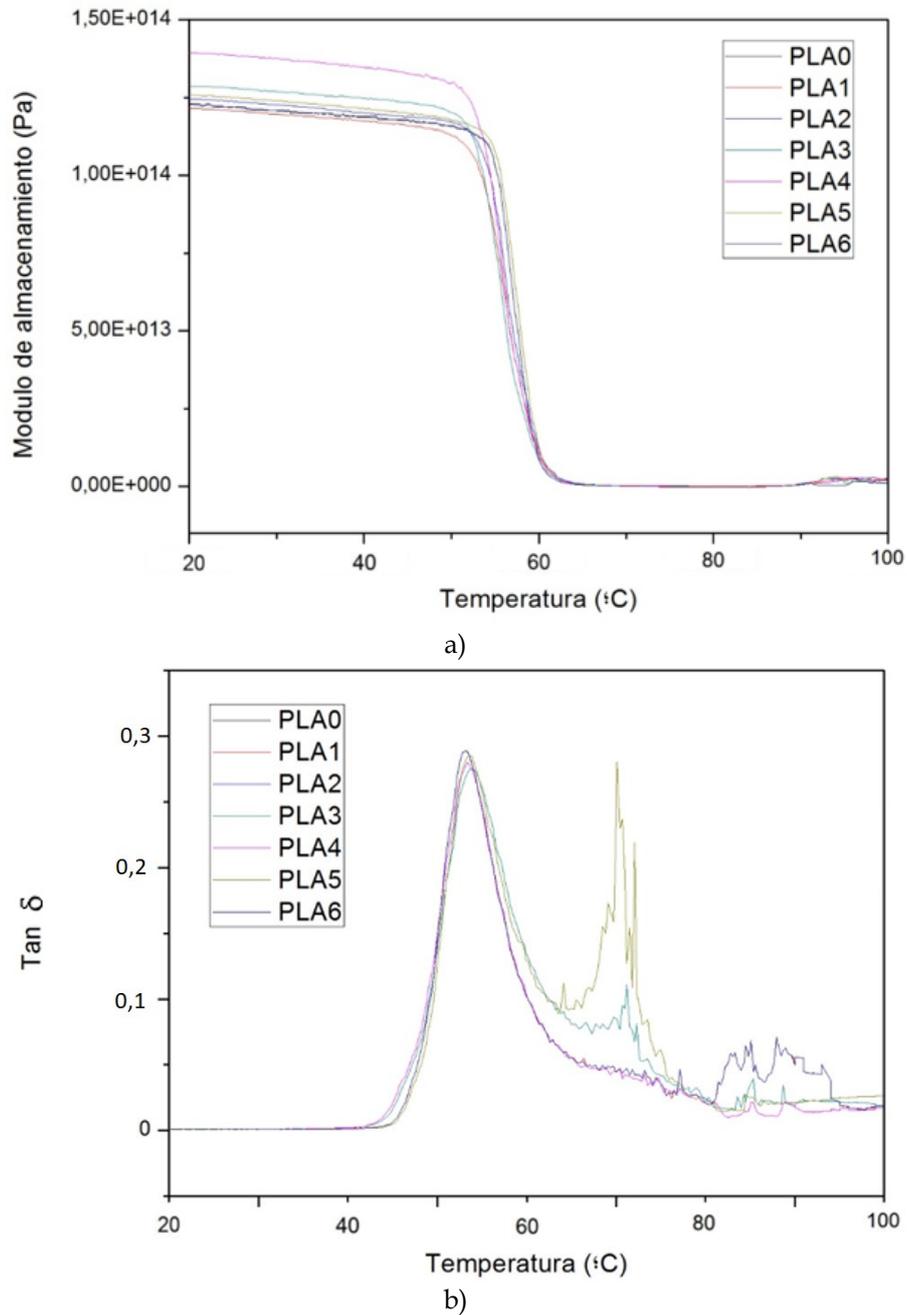


Figura 45. Variación de las propiedades mecánico-dinámicas (DMTA de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado, a) variación del módulo de almacenamiento, E' y b) variación del factor de pérdidas, $\tan \delta$.

Las medidas mecánicas u oscilatorias permiten caracterizar las propiedades viscosas y elásticas del material. Por otro lado, el factor de pérdidas,

IV. Resultados y discusión

representa el desfase existente entre el esfuerzo aplicado y la deformación, siendo indicativo de la energía disipada con relación a la almacenada por el material.

Mediante los ensayos DTMA realizados para los distintos reprocesados de PLA, se puede observar a temperatura ambiente, el PLA con 5 ciclos de reprocesado posee un módulo de almacenamiento, E' superior al PLA virgen, con lo cual, presenta mayor rigidez a medida que aumenta el número de ciclos de reprocesado. Estos resultados están en total concordancia con los módulos de tracción obtenidos en la caracterización mecánica previamente expuesta. En torno a 50 - 60 °C, se produce una disminución muy acentuada de E' . Esta reducción es de más de dos órdenes de magnitud e indica, claramente una pérdida de propiedades elásticas. Esta disminución está directamente relacionada con la temperatura de transición vítrea, T_g , de los materiales estudiados. El factor de pérdidas (**Figura 45b**) representa el cociente entre el módulo de pérdidas (E'') y el módulo de almacenamiento (E'), con lo cual representa una ratio de energía disipada por el material en relación a la energía que es capaz de almacenar. Habitualmente, se considera el pico del factor de pérdidas como valor de T_g , que más o menos indica que hay muy poca variación en función de los ciclos de reprocesado como se había expuesto previamente en el análisis DSC.

IV.4. Cuantificación de la degradación de los ciclos de reprocesado de PLA

Se cuantificó el grado de degradación inducido por los ciclos de reprocesado (PDI o “*Processing Degradation Index*”) de PLA a partir de los cambios en el índice de fluidez (**Tabla 3**) [90]. Para cada uno de los ciclos de reprocesado se ha determinado el PDI y los valores se muestran en la **Tabla 6**. Valores de PDI cercanos a 0 indican nula degradación y valores de PDI cercanos a 1 indican altos niveles de degradación inducidos por el procesado. Como se puede apreciar, los valores de PDI para el PLA virgen y el primer reprocesado son similares y de baja magnitud, indicando que prácticamente no se degrada el material con un ciclo de extrusión previo a la inyección. Entre 2 y 4 ciclos de reprocesado se produce un aumento del PDI hasta valores superiores a 0,1 y, a partir de 5 reprocesados, el índice se dispara hasta valores de 0,34, indicando, de forma clara y contundente la degradación provocada por los 6 ciclos de extrusión previos a la inyección del PLA [83, 87].

Tabla 6. Variación del índice de degradación ligado al procesado (PDI) de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado.

Material	PDI
PLA0	0,07
PLA1	0,09
PLA2	0,12
PLA3	0,12
PLA4	0,15
PLA5	0,26
PLA6	0,34

IV. Resultados y discusión

Estos resultados están perfectamente alineados con todos los expuestos previamente que indican que 1 ciclo de reprocesado prácticamente no degrada el material; entre 2 y 4 ciclos, se produce una degradación apreciable pero que no compromete el posible reciclado del material. Por encima de 5 reprocesados, la degradación es muy evidente.

Por otro lado, a medida que se incrementa el número de ciclos de reprocesado, se observa una clara tendencia al amarilleamiento de las probetas (Figura 46) [91, 92]. Al tratarse de probetas transparentes/translúcidas, se ha considerado oportuno tomar como referencia un papel con un grado de blancura elevado y, mediante el empleo del software InkScape se han obtenido las coordenadas RGBA (Tabla 7).



Figura 46. Fotografía de las probetas de inyección para ensayos de tracción de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado. Izquierda: 0 ciclos; derecha: 6 ciclos.

IV. Resultados y discusión

Tabla 7. Variación de las coordenadas de color RGBA de probetas de PLA sometidas a diferentes ciclos de reprocesado.

Material	R	G	B	A
PLA0	175	183	160	255
PLA1	184	184	158	255
PLA2	162	154	131	255
PLA3	160	150	125	255
PLA4	171	157	120	255
PLA5	145	129	93	255
PLA6	151	141	105	255

Mediante un conversor en línea, se obtiene una tabla resumen de las coordenadas RGBA convertidas al espacio de color Cielab (Figura 47). En este espacio, las coordenadas de color se representan como $L^*a^*b^*$, donde L^* representa la luminancia (negro al blanco), a^* es la coordenada de color que indica el cambio entre verde y rojo y b^* representa el cambio de azul a amarillo. En la **Tabla 8** se muestran los valores que se han obtenido tras la conversión de las coordenadas RGBA.

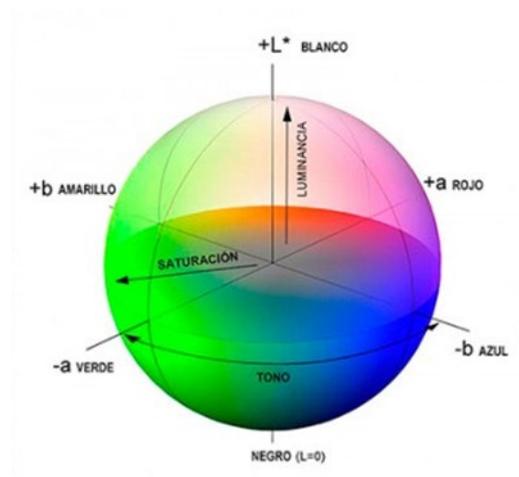


Figura 47. Diagrama de color o espacio de color CIELAB tridimensional donde se muestran las coordenadas de color $L^*a^*b^*$. Siendo L^* la luminancia, a^* (verde a rojo) y b^* (azul a amarillo).

IV. Resultados y discusión

A partir de las coordenadas de color $L^*a^*b^*$, es posible determinar la diferencia de color asociada a este espacio, que viene dada por la siguiente expresión:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Donde los incrementos representan las diferencias en cada coordenada entre los colores para los que se calcula la diferencia. Como se aprecia en la **Tabla 8**, a medida que aumenta el número de ciclos de reprocesado, la luminancia disminuye y, la coordenada de color b^* (azul al amarillo), incrementa notablemente desde 10,75 (PLA0) hasta valores superiores a 20 a partir el 4º ciclo de reprocesado. De manera paralela, la columna de variación de color muestra claramente un incremento a medida que aumenta el ciclo de reprocesados, pudiéndose emplear como una medida del grado de degradación del PLA.

Tabla 8. Variación de las coordenadas de color RGBA de probetas de PLA sometidas a diferentes ciclos de reprocesado.

Material	L^*	a^*	b^*	ΔE_{ab}^*
PLA0	73,23	-6,96	10,75	74,34
PLA1	74,15	-4,51	13,23	75,46
PLA2	63,70	-1,01	13,14	77,01
PLA3	62,31	-0,53	14,53	77,68
PLA4	65,06	-0,70	21,25	78,98
PLA5	54,56	0,51	21,77	81,53
PLA6	58,65	-2,10	20,59	81,58

V. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

A) CON RELACIÓN A LAS PROPIEDADES MECÁNICAS.

La tensión de rotura de PLA sometido a diferentes ciclos de reprocesado no experimenta una gran variación (un decremento del orden del 6%).

El alargamiento a la rotura es extremadamente sensible a los procesos de degradación asociados al reprocesado. De hecho, si bien el PLA es, intrínsecamente, un polímero frágil, todavía se fragiliza más con el reprocesado con alargamientos que oscilan entre el 9% para el PLA virgen hasta valores del orden del 6% para PLA sometido a 6 ciclos de reprocesado.

La rigidez del material se incrementa y, en consecuencia, aumenta el módulo de tracción del PLA a medida que se reprocesa el material. Este aumento de rigidez está directamente relacionado con la reducción de la capacidad de elongación del PLA con los ciclos de reprocesado.

La capacidad de absorción de energía en el impacto Charpy, disminuye con el número creciente de reprocesados. Ello se debe a la fragilización del material con una clara reducción de la capacidad de deformación antes de la rotura.

B) CON RELACIÓN A LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y DE FLUIDEZ.

El índice de fluidez se consolida como un parámetro clave para la cuantificación de la degradación. El PLA presenta una elevada sensibilidad a la hidrólisis de los grupos éster. Ello provoca una fragmentación de las cadenas poliméricas que conduce a cadenas más cortas. Estas presentan más movilidad y facilitan la fluidez del material.

V. Conclusiones

La temperatura de transición vítrea (T_g) experimental un ligero incremento hasta 3 ciclos de reprocesado pero la variación es mínima, mientras que la temperatura de cristalización en frío (T_{cc}), inicialmente no presente en el PLA virgen, aparece a partir del 2º ciclo de reprocesado y va desplazándose a temperaturas más bajas debido al incremento de movilidad de las cadenas.

La cristalinidad máxima ($\% \chi_{c_max}$) incrementa de forma notable desde valores de 4,3% para el PLA virgen hasta valores de casi 30% con 6 ciclos de reprocesado., siendo la responsable de la fragilización del material a medida que aumenta el número de ciclos de reprocesado.

En cuanto a la estabilidad térmica, el análisis termogravimétrico (TGA) ha puesto de manifiesto la importante degradación de PLA con los ciclos de reprocesado. En particular, la temperatura característica de inicio de la degradación se reduce, así como la de máxima velocidad de degradación.

C) CON RELACIÓN A LAS PROPIEDADES TERMOMECAÑICAS Y DE DEGRADACIÓN.

Desde el punto de vista de la estabilidad dimensional, el incremento de cristalinidad incide de forma positiva en la reducción de los coeficientes de dilatación térmica lineal (CLTE).

La degradación del material se identifica claramente con el amarilleamiento que experimentan el PLA con número creciente de reprocesados. Las coordenadas de color indican una clara pérdida de transparencia (valores inferiores de luminancia, L^*) y un desplazamiento hacia el amarillo (coordenada b^* creciente).

Es posible estimar el nivel de degradación relacionado con el procesado a través de los valores de índice de fluidez (MFI). Con el cálculo del parámetro de

V. Conclusiones

degradación PDI, es posible cuantificar la degradación ya que valores cercanos a cero indican escasa degradación y valores cercanos a 1, indican máxima degradación.

D) CONSIDERACIONES FINALES.

A nivel general, este estudio ha puesto de manifiesto la sensibilidad que presenta el PLA al reprocesado, tanto a nivel de propiedades mecánicas, térmicas, termomecánicas y morfológicas. Globalmente, un ciclo de reprocesado no afecta en gran medida a las propiedades del PLA; entre 2 y 4 ciclos de reprocesado muestran claras evidencias de degradación y deterioro del PLA, pero es por encima de 5 reprocesados cuando el material pierde gran parte de sus propiedades iniciales.

REFERENCIAS.

1. de Boer, F.Y., A. Imhof, and K.P. Velikov, *Encapsulation of colorants by natural polymers for food applications*. *Coloration Technology*, 2019. **135**(3): p. 183-194.
2. Ferrero, B., et al., *Development of natural fiber-reinforced plastics (NFRP) based on biobased polyethylene and waste fibers from Posidonia oceanica seaweed*. *Polymer Composites*, 2015. **36**(8): p. 1378-1385.
3. Halake, K., et al., *Recently developed applications for natural hydrophilic polymers*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016. **40**: p. 16-22.
4. Liu, F., et al., *Natural Polymers for Organ 3D Bioprinting*. *Polymers*, 2018. **10**(11).
5. Mueller, K., C. Zollfrank, and M. Schmid, *Natural Polymers from Biomass Resources as Feedstocks for Thermoplastic Materials*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019. **304**(5).
6. Werten, M.W.T., et al., *Production of protein-based polymers in Pichia pastoris*. *Biotechnology advances*, 2019. **37**(5): p. 642-666.
7. Guo, M. and G. Wang, *Milk Protein Polymer and Its Application in Environmentally Safe Adhesives*. *Polymers*, 2016. **8**(9).
8. Rai, K., et al., *Proteins: Natural Polymers for Tissue Engineering*. *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*, 2018. **8**(3): p. 295-308.
9. Finkenstadt, V.L., *Natural polysaccharides as electroactive polymers*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2005. **67**(6): p. 735-745.
10. Gironi, F. and V. Piemonte, *Life Cycle Assessment of Polylactic Acid and Polyethylene Terephthalate Bottles for Drinking Water*. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2011. **30**(3): p. 459-468.
11. Hoppe, W., N. Thonemann, and S. Bringezu, *Life Cycle Assessment of Carbon Dioxide-Based Production of Methane and Methanol and Derived Polymers*. *Journal of Industrial Ecology*, 2018. **22**(2): p. 327-340.
12. Lujan-Ornelas, C., U.M.d.C. Sternenfels, and L. Patricia Guereca, *Life cycle assessment of Mexican polymer and high-durability cotton paper banknotes*. *Science of the Total Environment*, 2018. **630**: p. 409-421.

Referencias

13. Vidal, R., et al., *Life Cycle Assessment of Novel Aircraft Interior Panels Made from Renewable or Recyclable Polymers with Natural Fiber Reinforcements and Non-Halogenated Flame Retardants*. Journal of Industrial Ecology, 2018. **22**(1): p. 132-144.
14. Kijchavengkul, T., et al., *Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester*. Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(12): p. 2641-2647.
15. Sekiguchi, T., et al., *Biodegradation of aliphatic polyesters soaked in deep seawaters and isolation of poly(epsilon-caprolactone)-degrading bacteria*. Polymer Degradation and Stability, 2011. **96**(7): p. 1397-1403.
16. Teramoto, N., et al., *Biodegradation of aliphatic polyester composites reinforced by abaca fiber*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **86**(3): p. 401-409.
17. Borovikov, P.I., et al., *Model of aliphatic polyesters hydrolysis comprising water and oligomers diffusion*. Polymer Degradation and Stability, 2019. **159**: p. 70-78.
18. Han, S.-I., et al., *Biodegradable aliphatic polyester ionomers*. Macromolecular bioscience, 2004. **4**(3): p. 200-7.
19. Li, Y., C. Liao, and S.C. Tjong, *Synthetic Biodegradable Aliphatic Polyester Nanocomposites Reinforced with Nanohydroxyapatite and/or Graphene Oxide for Bone Tissue Engineering Applications*. Nanomaterials, 2019. **9**(4).
20. Enriquez, E., A.K. Mohanty, and M. Misra, *Biobased polymer blends of poly(trimethylene terephthalate) and high density polyethylene*. Materials & Design, 2016. **90**: p. 984-990.
21. Montanes, N., et al., *Processing and Characterization of Environmentally Friendly Composites from Biobased Polyethylene and Natural Fillers from Thyme Herbs*. Journal of Polymers and the Environment, 2018. **26**(3): p. 1218-1230.
22. Yan, Y., et al., *Morphology and Crystallization of Biobased Polyamide 56 Blended with Polyethylene Terephthalate*. Macromolecular Materials and Engineering, 2018. **303**(9).
23. *Biobased polyamides from terpenes sourced from waste stream of hydrolysed wood pulp*. International Sugar Journal, 2018. **120**(1438): p. 758-759.

Referencias

24. Haddou, G., et al., *Mechanical properties of continuous bamboo fiber-reinforced biobased polyamide 11 composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2019. **136**(23).
25. Huang, W., et al., *Synthesis of Biobased Furan-Containing Polyamides*. Progress in Chemistry, 2018. **30**(12): p. 1836-1843.
26. Jasinska, L., et al., *Novel, Fully Biobased Semicrystalline Polyamides*. Macromolecules, 2011. **44**(9): p. 3458-3466.
27. Li, Y.-D., et al., *Fully biobased and high performance epoxy thermosets from epoxidized soybean oil and diamino terminated polyamide 1010 oligomers*. Polymer Testing, 2018. **72**: p. 140-146.
28. Llevot, A. and A. Hufendiek, *Biobased polyesters and polyamides: Quo vadis*. European Polymer Journal, 2016. **85**: p. 647-648.
29. Abedini, F., et al., *Overview on natural hydrophilic polysaccharide polymers in drug delivery*. Polymers for Advanced Technologies, 2018. **29**(10): p. 2564-2573.
30. Gandini, A., et al., *Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides*. Chemical Reviews, 2016. **116**(3): p. 1637-1669.
31. Jagadeesh, D., K. Kanny, and K. Prashantha, *A review on research and development of green composites from plant protein-based polymers*. Polymer Composites, 2017. **38**(8): p. 1504-1518.
32. Yang, Y.J., A.L. Holmberg, and B.D. Olsen, *Artificially Engineered Protein Polymers*, in *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, Vol 8*, J.M. Prausnitz, Editor. 2017. p. 549-575.
33. Brigham, C.J. and S.L. Riedel, *The Potential of Polyhydroxyalkanoate Production from Food Wastes*. Applied Food Biotechnology, 2019. **6**(1): p. 7-18.
34. Elmowafy, E., et al., *Polyhydroxyalkanoate (PHA): applications in drug delivery and tissue engineering*. Expert Review of Medical Devices, 2019. **16**(6): p. 467-482.
35. Jung, Y.K. and S.Y. Lee, *Efficient production of polylactic acid and its copolymers by metabolically engineered Escherichia coli*. Journal of Biotechnology, 2011. **151**(1): p. 94-101.
36. Michalak, M., P. Kurcok, and M. Hakkarainen, *Polyhydroxyalkanoate-based drug delivery systems*. Polymer International, 2017. **66**(5): p. 617-622.

Referencias

37. Zembouai, I., et al., *A STUDY ON THE EFFECTS OF REPROCESSING CYCLES ON PHBV/PLA BLENDS*. *Revue Roumaine De Chimie*, 2015. **60**(5-6): p. 609-613.
38. Partini, M. and R. Pantani, *FTIR analysis of hydrolysis in aliphatic polyesters*. *Polymer Degradation and Stability*, 2007. **92**(8): p. 1491-1497.
39. Wang, D.K., et al., *FT-IR Characterization and Hydrolysis of PLA-PEG-PLA Based Copolyester Hydrogels with Short PLA Segments and a Cytocompatibility Study*. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2013. **51**(24): p. 5163-5176.
40. Li, Y., et al., *The effect of mechanical loads on the degradation of aliphatic biodegradable polyesters*. *Regenerative Biomaterials*, 2017. **4**(3): p. 179-190.
41. Vasile, C., et al., *Study of the soil burial degradation of some PLA/CS biocomposites*. *Composites Part B-Engineering*, 2018. **142**: p. 251-262.
42. Rahmayetty, et al., *Synthesis and Characterization of L-Lactide and Polylactic Acid (PLA) from L-Lactic Acid for Biomedical Applications*, in *Biomedical Engineering's Recent Progress in Biomaterials, Drugs Development, and Medical Devices*, Y. Whulanza, S. Supriadi, and M. Sahlan, Editors. 2017.
43. Singhvi, M.S., S.S. Zinjarde, and D.V. Gokhale, *Polylactic acid: synthesis and biomedical applications*. *Journal of applied microbiology*, 2019.
44. Van Wouwe, P., et al., *Lactide Synthesis and Chirality Control for Polylactic acid Production*. *Chemsuschem*, 2016. **9**(9): p. 907-921.
45. Amecke, B., D. Bendix, and G. Entenmann, *Resorbable polyesters: composition, properties, applications*. *Clinical materials*, 1992. **10**(1-2): p. 47-50.
46. Coulembier, O., et al., *From controlled ring-opening polymerization to biodegradable aliphatic polyester: Especially poly(beta-malic acid) derivatives*. *Progress in Polymer Science*, 2006. **31**(8): p. 723-747.
47. Chen, Y., et al., *End-Group Functionalization of Polyethylene Glycol-Polylactic Acid Copolymer and Its Application in the Field of Pharmaceutical Carriers*. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2019. **13**(5): p. 690-698.
48. Hua, K., et al., *Biocompatibility analysis of an novel Poly (butyl succinate) (PBS) and Polylactic acid (PLA) copolymer as a sternal fixation material*. *Cardiology*, 2011. **120**: p. 47-48.

Referencias

49. Nguyen, T.H., et al., *Polylactic acid/ethylene glycol triblock copolymer as novel crosslinker for epoxidized natural rubber*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **124**(1): p. 164-174.
50. Lin, J., M. German, and B. Wong, *Use of Copolymer Polylactic and Polyglycolic Acid Resorbable Plates in Repair of Orbital Floor Fractures*. Facial Plastic Surgery, 2014. **30**(5): p. 581-586.
51. Sibeko, B., et al., *Composite polylactic-methacrylic Acid copolymer nanoparticles for the delivery of methotrexate*. Journal of drug delivery, 2012. **2012**: p. 579629-579629.
52. Sun, R., et al., *A block copolymer of zwitterionic polyphosphoester and polylactic acid for drug delivery*. Biomaterials Science, 2015. **3**(7): p. 1105-1113.
53. Veloso dos Anjos, A.L., et al., *POLYLACTIC/POLYGLYCOLIC ACID COPOLYMER IS A GOOD CARRIER FOR BMP-2 ON BONE REGENERATION?* Bioscience Journal, 2017. **33**(3): p. 815-823.
54. Anderson, I., *Mechanical Properties of Specimens 3D Printed with Virgin and Recycled Polylactic Acid*. 3d Printing and Additive Manufacturing, 2017. **4**(2): p. 110-115.
55. Mazzanti, V., L. Malagutti, and F. Mollica, *FDM 3D Printing of Polymers Containing Natural Fillers: A Review of their Mechanical Properties*. Polymers, 2019. **11**(7).
56. Zhao, P., et al., *Close-looped recycling of polylactic acid used in 3D printing: An experimental investigation and life cycle assessment*. Journal of Cleaner Production, 2018. **197**: p. 1046-1055.
57. Liu, Z., et al., *A critical review of fused deposition modeling 3D printing technology in manufacturing polylactic acid parts*. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019. **102**(9-12): p. 2877-2889.
58. Mistro Matos, B.D., et al., *Evaluation of commercially available polylactic acid (PLA) filaments for 3D printing applications*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019. **137**(2): p. 555-562.
59. Cheng, H.-Y., et al., *Modification and extrusion coating of polylactic acid films*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**(35).
60. Dhar, P., et al., *Reactive Extrusion of Polylactic Acid/Cellulose Nanocrystal Films for Food Packaging Applications: Influence of Filler Type on Thermomechanical,*

Referencias

- Rheological, and Barrier Properties*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017. **56**(16): p. 4718-4735.
61. Kamthai, S. and R. Magaraphan, *Development of an active polylactic acid (PLA) packaging film by adding bleached bagasse carboxymethyl cellulose (CMCB) for mango storage life extension*. Packaging Technology and Science, 2019. **32**(2): p. 103-116.
 62. Marra, A., et al., *Polylactic acid/zinc oxide biocomposite films for food packaging application*. International Journal of Biological Macromolecules, 2016. **88**: p. 254-262.
 63. Masmoudi, F., et al., *Biodegradable packaging materials conception based on starch and polylactic acid (PLA) reinforced with cellulose*. Environmental Science and Pollution Research, 2016. **23**(20): p. 20904-20914.
 64. Popa, E.E., et al., *Polylactic Acid/Cellulose Fibres Based Composites for Food Packaging Applications*. Materiale Plastice, 2017. **54**(4): p. 673-677.
 65. Brozek, J., et al., *Polylactic Acid - Material for Biodegradable Apparel and Industrial Textiles*. Chemicke Listy, 2015. **109**(4): p. 291-297.
 66. Guruprasad, R., et al., *Development of cotton-rich/polylactic acid fiber blend knitted fabrics for sports textiles*. Journal of Industrial Textiles, 2015. **45**(3): p. 405-415.
 67. Sanatgar, R.H., et al., *Manufacturing of polylactic acid nanocomposite 3D printer filaments for smart textile applications*, in *17th World Textile Conference Autex 2017 - Shaping the Future of Textiles*. 2017.
 68. Sarioglu, O.F., et al., *Bacteria immobilized electrospun polycaprolactone and polylactic acid fibrous webs for remediation of textile dyes in water*. Chemosphere, 2017. **184**: p. 393-399.
 69. Fairag, R., et al., *Three-Dimensional Printed Polylactic Acid Scaffolds Promote Bone-like Matrix Deposition in Vitro*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019. **11**(17): p. 15306-15315.
 70. Hsiao, D., et al., *Characterization of designed directional polylactic acid 3D scaffolds for neural differentiation of human dental pulp stem cells*. Journal of the Formosan Medical Association = Taiwan yi zhi, 2019.

Referencias

71. Miclaus, R., A. Repanovici, and N. Roman, *Biomaterials: Polylactic Acid and 3D Printing Processes for Orthosis and Prosthesis*. *Materiale Plastice*, 2017. **54**(1): p. 98-102.
72. Zhang, H., et al., *Three dimensional printed polylactic acid-hydroxyapatite composite scaffolds for prefabricating vascularized tissue engineered bone: An in vivo bioreactor model*. *Scientific Reports*, 2017. **7**.
73. Beigbeder, J., et al., *How to manage biocomposites wastes end of life? A life cycle assessment approach (LCA) focused on polypropylene (PP)/wood flour and polylactic acid (PLA)/flax fibres biocomposites*. *Waste Management*, 2019. **83**: p. 184-193.
74. Haylock, R. and K.A. Rosentrater, *Cradle-to-Grave Life Cycle Assessment and Techno-Economic Analysis of Polylactic Acid Composites with Traditional and Bio-Based Fillers*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018. **26**(4): p. 1484-1503.
75. Mahalle, L., et al., *A cradle-to-gate life cycle assessment of wood fibre-reinforced polylactic acid (PLA) and polylactic acid/thermoplastic starch (PLA/TPS) biocomposites*. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 2014. **19**(6): p. 1305-1315.
76. Akesson, D., et al., *Mechanical Recycling of PLA Filled with a High Level of Cellulose Fibres*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2016. **24**(3): p. 185-195.
77. Akesson, D., et al., *Mechanical recycling of polylactic acid composites reinforced with wood fibres by multiple extrusion and hydrothermal ageing*. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2016. **35**(16): p. 1248-1259.
78. Cristina, A.M., et al., *PLA recycling by hydrolysis at high temperature*, in *Viii International Conference on Times of Polymers and Composites: From Aerospace to Nanotechnology*, A. Damore, D. Acierno, and L. Grassia, Editors. 2016.
79. Fazelinejad, S., D. Akesson, and M. Skrifvars, *Repeated Mechanical Recycling of Polylactic Acid Filled With Chalk*. *Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology*, 2017. **33**(1): p. 1-16.
80. Hamad, K., M. Kaseem, and F. Deri, *Effect of recycling on rheological and mechanical properties of poly(lactic acid)/polystyrene polymer blend*. *Journal of Materials Science*, 2011. **46**(9): p. 3013-3019.

Referencias

81. Simmons, H. and M. Kontopoulou, *Hydrolytic degradation of branched PLA produced by reactive extrusion*. *Polymer Degradation and Stability*, 2018. **158**: p. 228-237.
82. Oromiehie, A. and A. Mamizadeh, *Recycling PET beverage bottles and improving properties*. *Polymer International*, 2004. **53**(6): p. 728-732.
83. Yarahmadi, N., I. Jakubowicz, and J. Enebro, *Polylactic acid and its blends with petroleum-based resins: Effects of reprocessing and recycling on properties*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016. **133**(36).
84. Graupner, N., et al., *Influence of reprocessing on fibre length distribution, tensile strength and impact strength of injection moulded cellulose fibre-reinforced polylactide (PLA) composites*. *Express Polymer Letters*, 2016. **10**(8): p. 647-663.
85. Awale, R.J., et al., *Enhanced Flexibility of Biodegradable Polylactic Acid/Starch Blends Using Epoxidized Palm Oil as Plasticizer*. *Polymers*, 2018. **10**(9).
86. Sharma, S., et al., *Tailoring the mechanical and thermal properties of polylactic acid-based bionanocomposite films using halloysite nanotubes and polyethylene glycol by solvent casting process*. *Journal of Materials Science*, 2019. **54**(12): p. 8971-8983.
87. Rojas-González, A.F. and J.I. Carrero-Mantilla, *Thermal Degradation Kinetic of Polylactic Acid in Multiple Extrusions*. *Ingeniería y Universidad*, 2015. **19**(1): p. 189-206.
88. Papageorgiou, G.Z., et al., *Crystallization and Enzymatic Hydrolysis of PLA Grade for Orthopedics*. *Advances in Polymer Technology*, 2010. **29**(4): p. 280-299.
89. Garancher, J.P. and A. Fernyhough, *Expansion and dimensional stability of semi-crystalline polylactic acid foams*. *Polymer Degradation and Stability*, 2014. **100**: p. 21-28.
90. Tochacek, J. and J. Jancar, *Processing degradation index (PDI) - A quantitative measure of processing stability of polypropylene*. *Polymer Testing*, 2012. **31**(8): p. 1115-1120.
91. Peike, C., et al., *Indoor vs. outdoor aging - polymer degradation in PV modules investigated by Raman spectroscopy*, in *Reliability of Photovoltaic Cells, Modules, Components, and Systems V*, N.G. Dhere and J.H. Wohlgemuth, Editors. 2012.

Referencias

92. Yousif, E. and R. Haddad, *Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review*. Springerplus, 2013. 2.