



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escola Politècnica Superior d'Alcoi

Estudi, anàlisi i optimització de les condicions del procés
d'impressió 3D amb Tough PLA (T-PLA).

Treball Fi de Màster

Màster Universitari en Enginyeria, Processament i Caracterització
de Materials

AUTOR/A: Calle Salas, Alejandro de la

Tutor/a: Parres García, Francisco José

Cotutor/a: Peydró Rasero, Miguel Ángel

CURS ACADÈMIC: 2022/2023

Resum

El PLA (àcid polilàctic) ha guanyat molta presència en el món dels materials degut a la seua biodegradabilitat, i encara més en el cas de la impressió 3D FDM (*Fused Deposition Modeling*) desplaçant a l'ABS (acrilonitril butadié estiré) com a material d'accés a la tecnologia, degut a diversos motius: En primer lloc, és molt més fàcil d'imprimir amb ell, ja que la seua adherència és millor, i presenta una contracció reduïda, de forma que s'evita el *warping* (fenomen pel qual la peça, degut a la contracció, s'alça del llit). A més a més, durant la impressió, l'ABS emet olors, partícules i compostos orgànics volàtils (COV), com l'estiré, l'al·lilbenzé, o el tolué, els quals són nocius per a la salut; per contra, el PLA és un material molt més amable en este aspecte.

No obstant això, el PLA presenta un problema: té un comportament fràgil, la qual cosa limita molt les seues aplicacions. És per aquest motiu que durant els últims 20 anys s'ha investigat en com millorar les seues propietats, arribant finalment al *Tough PLA* (d'ara en avant, TPLA). Es coneix sota este nom al conjunt de modificacions del PLA per transformar-lo en un material dúctil i tenaç. És un incipient material per a la impressió 3D, degut a que no només manté la facilitat de impressió del PLA estàndard o la seua biodegradabilitat, sinó que alcança les propietats mecàniques i el comportament dúctil de l'ABS. Una mostra de la importància d'este material en la actualitat, és que en els últims dos anys les investigacions científiques sobre ell han augmentat de forma notòria, i empreses com Mitsubishi Chemical o Ultimaker ja ofereixen filament de TPLA.

Malgrat això, les formes d'aconseguir PLA són nombroses, i la composició exacta dels PLA comercials no és coneguda; a més a més, és un material que encara té que optimitzar-se per a impressió 3D. És per tot açò que este projecte es presenta com una investigació de la composició i el comportament de PLA comercial, comparant-lo amb la resta de materials típics d'impressió 3D, a saber: PLA, ABS, i PETG, i amb l'objectiu d'establir les condicions ideals per al seu ús en aquesta tecnologia, mitjançant un disseny d'experiments.

Paraules clau: TPLA; impressió 3D; FDM; caracterització mecànica; modelat.

Resumen

El PLA (ácido poliláctico) ha ganado mucha presencia en el mundo de los materiales debido a su biodegradabilidad, y todavía más en el caso de la impresión 3D FDM (*Fused Deposition Modeling*) desplazando al ABS (acrilonitrilo butadieno estireno) como material de acceso a la tecnología, debido a diversos motivos: En primer lugar, es mucho más fácil imprimir con él, ya que su adherencia es mejor, y presenta una contracción reducida, de forma que se evita el *warping* (fenómeno por el que la pieza se levanta de la cama debido a la contracción). Además, durante la impresión, el ABS emite olores, partículas y compuestos orgánicos volátiles (COV), como el estireno, el alilbenzeno, o el tolueno, los cuales son nocivos para la salud; por el contrario, el PLA es un material mucho más amable en este aspecto.

No obstante, el PLA presenta un problema: tiene un comportamiento frágil, cosa que limita mucho sus aplicaciones. Es por este motivo que durante los últimos 20 años se ha investigado sobre cómo mejorar sus propiedades, llegando finalmente al *Tough PLA* (de ahora en adelante, TPLA). Se conoce bajo este nombre al conjunto de modificaciones del PLA para transformarlo en un material dúctil y tenaz. Es un incipiente material para la impresión 3D, debido a que no sólo mantiene la facilidad de impresión del PLA estándar o su biodegradabilidad, sino que alcanza las propiedades mecánicas y el comportamiento dúctil del ABS. Una muestra de la importancia de este material en la actualidad, es que en los últimos dos años las investigaciones científicas sobre él han aumentado de forma notoria, y empresas como Mitsubishi Chemical o Ultimaker ya ofrecen filamento de TPLA.

A pesar de esto, las formas de conseguir TPLA son numerosas, y la composición exacta de los TPLA comerciales no es conocida; además, es un material que todavía tiene que optimizarse para impresión 3D. Es por todo esto que este proyecto se presenta como una investigación de la composición y el comportamiento de TPLA comercial, comparándolo con el resto de materiales típicos de impresión 3D, a saber: PLA, ABS, y PETG, y con el objetivo de establecer las condiciones ideales para su uso en esta tecnología, mediante un diseño de experimentos.

Palabras clave: TPLA; impresión 3D; FDM; caracterización mecánica; modelado.

Abstract

PLA (polylactic acid) has raised its presence in the materials world due to its biodegradability, and even more in the case of FDM 3D printing (*Fused Deposition Modeling*), by substituting ABS (acrylonitrile butadiene styrene) as the entry material to this technology, and that is because of many reasons: First, it is a much easier material to print with, as its adherence is far better, and it also presents a reduced contraction, in a way that warping (phenomena in which the piece unsticks from the hot bed due to contraction) is prevented from happening. In addition, during printing, ABS emits odours, particles and volatile organic compounds (VOC), like styrene, allylbenzene, or toluene, which are harmful for human health; on the contrary, PLA is a much more kind material in this aspect.

Nevertheless, PLA presents a problem: its fragile behaviour, which highly limits its applications. For this reason, during the last 20 years, research has been done in order to find new ways to improve its properties, finally reaching Tough PLA (from now on, TPLA). It is known under this name to all PLA modifications that transform it into a ductile and tenacious material. It is an emerging material for 3D printing, not only because it keeps the printing easiness of standard PLA, or because its biodegradability, but also because it can reach both mechanical properties and ductile behaviour of ABS. So important this material has become, that over the last two years, scientific investigations have grown prominently, and companies like Mitsubishi Chemical or Ultimaker already offer TPLA filaments.

In spite of this, ways of producing TPLA are numerous, and the exact composition of commercial TPLA is not known; also, it is a material that still has to be optimized for 3D printing. This is the main reason why this project is presented as a composition and behaviour research of a commercial TPLA, comparing it to the rest of typical materials for 3D printing, like PLA, ABS and PETG, with the aim to stablish the ideal conditions for its use within this technology, by means of a design of experiments.

Keywords: TPLA; 3D printing; FDM; mechanical characterization; modelling.

Índex

Resum.....	1
Resumen.....	2
Abstract	3
1. Introducció	8
Cerques bibliogràfiques.....	8
1.1. La impressió 3D	11
1.1.1. Història	11
1.1.2. Funcionament	11
1.1.3. Paràmetres	12
1.1.4. Materials	13
1.1.5. Present i futur de la impressió 3D FDM	13
1.2. L'àcid polilàctic (PLA).....	14
1.2.1. Introducció	14
1.2.2. Producció.....	14
1.2.3. Propietats tèrmiques.....	15
1.2.4. Propietats químiques	15
1.2.5. Propietats mecàniques.....	16
1.2.6. Propietats reològiques	17
1.2.7. Degradació i estabilitat.....	17
1.2.8. Aplicacions del PLA.....	19
1.2.9. Present i futur del PLA.....	20
1.3. El Tough PLA (TPLA).....	22
1.3.1. Introducció	22
1.3.2. Miscibilitat i compatibilitat	22
1.3.3. Miscibilitat.....	23
1.3.4. <i>Blends</i> de PLA amb elastòmers termoplàstics	23
1.3.5. PLA endurit amb èsters de glicidil	24
1.3.6. <i>Blends</i> de PLA amb plàstics petroquímics tradicionals d'alt rendiment	24
1.3.7. <i>Blends</i> de PLA amb goma	25
1.3.8. PLA modificat amb polímers biodegradables.....	26
1.3.9. Estratègies per a la formació de PLA a través del control dels paràmetres de l'estructura de la fase.....	26
1.3.10. Línies futures d'investigació del TPLA	27

2. Hipòtesi i objectius.....	28
2.1. Objectius de desenvolupament sostenible.....	28
3. Metodologia.....	29
3.1. Fabricació.....	29
3.2. Tractament tèrmic.....	32
3.3. Tècniques de caracterització.....	33
3.3.1. Tracció.....	33
3.3.2. Impacte.....	33
3.3.3. DSC.....	34
3.3.4. FTIR.....	35
3.4. Disseny d'experiments.....	37
4. Resultats i discussió.....	38
4.1. Resultats dels assajos.....	38
4.1.1. Tracció.....	38
4.1.2. Impacte Charpy.....	43
4.1.3. DSC.....	44
4.1.4. FTIR.....	46
4.2. Disseny d'experiments.....	48
4.3. Comparativa entre diferents materials d'impressió 3D.....	56
4.3.1. Tracció.....	56
4.3.2. Impacte.....	62
5. Conclusions i línies futures.....	63
5.1. Anàlisi d'errors.....	64
5.2. Línies futures d'investigació.....	64
Índex de figures.....	67
Índex de taules.....	69
Referències.....	70

1. Introducció

L'àcid polilàctic (PLA) és un biopolímer, concretament un polièster termoplàstic alifàtic, molt emprat en l'actualitat degut al seu origen bio i a la seua biodegradabilitat en condicions específiques. Dins del marc d'una economia circular que busca reduir l'impacte mediambiental dels productes fets per l'home i, concretament, per evitar la contaminació per plàstics, ha trobat un espai com a alternativa a altres tipus de polímers, especialment aquells derivats del petroli.

El PLA té aplicacions molt diverses: des d'envasos, embalatges, coberts i qualsevol altre ús més simple, fins a la complexitat del món de la medicina. Entre totes elles, el PLA és molt conegut com a material per a impressió 3D FDM, degut a la seua facilitat d'ús; gràcies a la seua bona adherència i al baix coeficient de dilatació tèrmica, és més difícil patir de *warping*, que és la situació en la que la peça s'alça del llit corbant-se i, moltes vegades, desapegant-se completament.

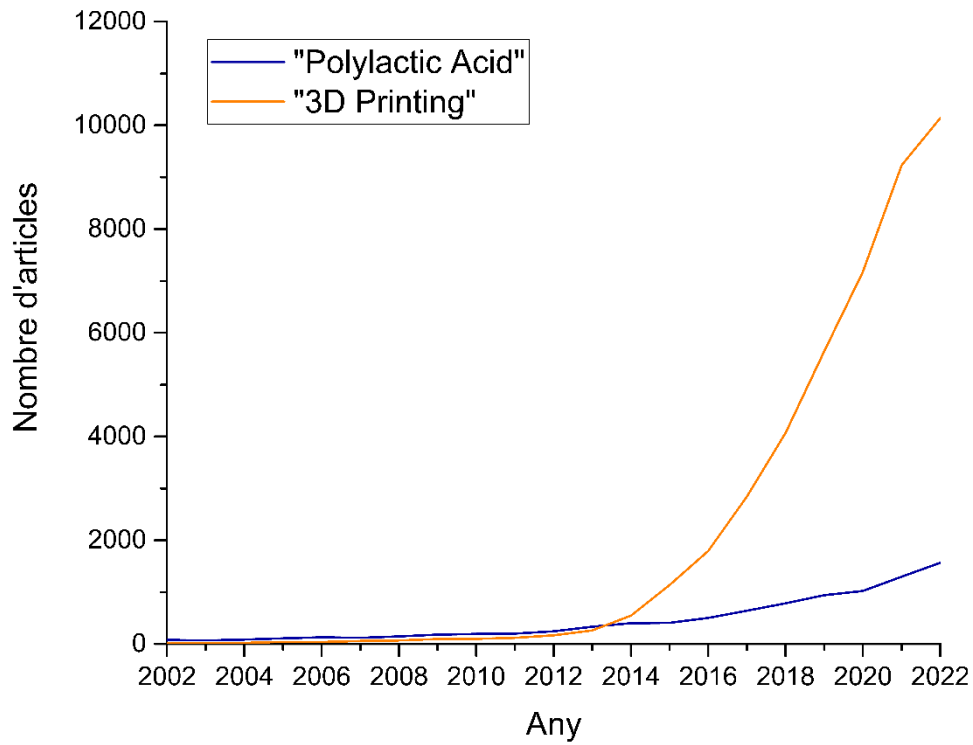
No obstant això, el PLA presenta un comportament mecànic deficient; tot i que la resistència i rigidesa no són roïnes, sent similars al polietilè tereftalat (PET) o al poliestiré (PS), es tracta d'un material fràgil, amb a penes un 10% d'elongació a la ruptura, amb molt poca tenacitat, que se situa típicament sobre els 2,5 kJ/m², motius pels quals no és un polímer fiable per a aplicacions d'enginyeria, on és necessari emprar materials dúctils que donen seguretat mitjançant una bona capacitat de deformació plàstica.

Per tot això, la recerca d'una forma de transformar el PLA en un material dúctil i tenaç ha sigut molt treballada en les últimes dos dècades, arribant a diverses formes del conegut com *Tough PLA*, o TPLA en curt. Les investigacions han intentat aconseguir este comportament mitjançant diverses tècniques, com l'ús de plastificants o amb la copolimerització, encara que l'ús de *blends* amb altres polímers, com són el polietilè (PE), els poliuretans (PU), les poliamides (PA) o la policaprolactona (PCL), és la opció més econòmica i efectiva. Concretament, l'ús de plàstics flexibles i elàstics és la estratègia més clara.

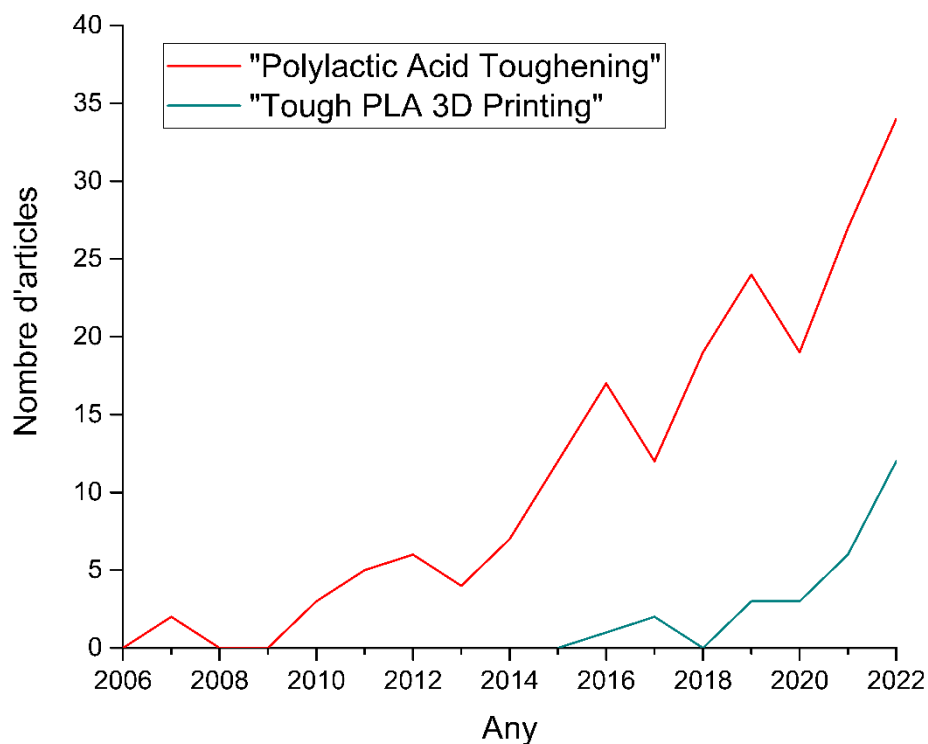
El camp de la impressió 3D no s'ha quedat enrere amb este avanç, i les principals empreses del sector ja ofereixen el seu propi TPLA, com poden ser Ultimaker o Mitsubishi Chemical. Els avantatges són clars: mentre que es manté la facilitat d'impressió del PLA normal, s'aconsegueix un material amb propietats similars a l'ABS, i damunt s'evita l'emissió de partícules i compostos volàtils a l'ambient, resultant en una tecnologia de fabricació molt més fàcil i amable. Tot i això, aquestes empreses mantenen la composició secreta, de forma que no és possible saber quin material o quina tecnologia s'ha emprat en la fabricació del material i, per consegüent, no es coneixen les propietats i les limitacions per a cada cas.

Cerques bibliogràfiques

Es van fer una sèrie de cerques bibliogràfiques mitjançant ferramentes com la Web of Science o Scopus. Per situar la importància del tema i la seua rellevància en la activitat científica actual, es va fer una primera recerca per veure la quantitat d'articles relacionats amb diverses paraules clau durant els últims 20 anys.



Com es pot veure, a partir de l'any 2013, els resultats referents a la impressió 3D augmenten considerablement, i encara es manté esta tendència. En el cas de l'àcid polilàctic, tot i que no ha tingut el mateix augment que la impressió 3D, també continua en una tendència a l'alça. Realitzant cerques més concretes, podem situar millor l'estat del tema proposat:



En este cas, el nombre d'articles es reduïx notablement, però a l'igual que en els casos anteriors, mostren una tendència a l'alça. En el cas de l'enduriment (*toughening*) del PLA, hi ha referències a partir de 2006, mentre que en el del TPLA per a impressió 3D comencen en 2015. Aquest últim cas, en concret, ha augmentat notablement en els últims 3 anys.

En resum, es pot concloure que l'aplicació del TPLA en impressió 3D és un tema d'actualitat, tant per la part del material com del mètode de fabricació, que necessita d'investigació per a la seua caracterització i optimització.

1.1. La impressió 3D

1.1.1. Història

A diferència de la majoria de processos de fabricació, la impressió 3D és un mètode de fabricació per adició (*additive manufacturing*), cada vegada més present en la indústria i a nivell domèstic [1], [2].

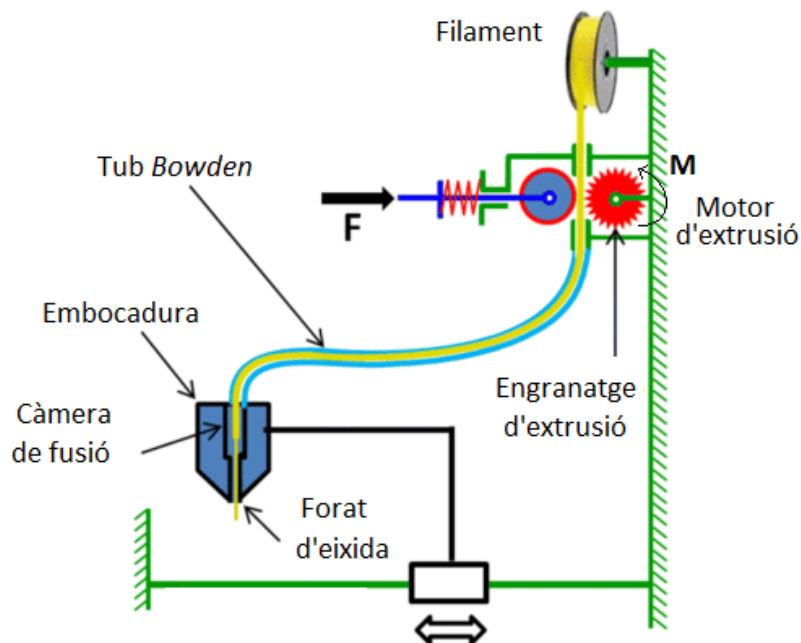
Té el seu origen en 1986, quan Chuck Hull va patentar la estereolitografia [3], un mètode que permet solidificar un fotopolímer líquid mitjançant radiació UV, creant capes de polímer reticulat. D'esta forma, capa a capa es podia aconseguir fer una peça completa.

Tres anys després del naixement de la estereolitografia, en 1989, va sorgir el modelat per deposició fosa, o FDM per les seues sigles en anglés. Va ser Scott Crump el que va crear esta variant, que empra plàstic fos a través d'una embocadura per a obtindre peces capa a capa.

No obstant això, la quantitat de tipus d'impressió 3D és molt nombrosa, amb capacitat per a treballar amb diferents materials, velocitats, precisions, o colors; des de la tecnologia més assequible a la més cara.

1.1.2. Funcionament

La impressió 3D FDM és prou senzilla; es tracta d'un control numèric que dirigeix el capçal d'un extrusor (*hot end*). Per altra banda, un motor apart es el que arreplega el filament i li dona el moviment necessari per a eixir per l'embocadura en aquest capçal, el qual té una resistència per a poder fondre el material; una vegada fora, el material solidifica. Mitjançant un programa específic, es pot coordinar ambdós sistemes per poder generar una peça completa. Generalment, se sol treballar amb polímers termoplàstics [4].



Il·lustració 1. Diagrama de funcionament d'una impressora 3D FDM d'extrusió indirecta. Adaptació de Springer [5]

1.1.3. Paràmetres

La impressió 3D FDM té multitud de paràmetres per a modificar, des de temperatures y velocitats, fins al flux, moviment del capçal, i altres modificacions:

- **Temperatura d'extrusió:** Es tracta de la temperatura a la que es fon el filament en el capçal de l'extrusor. És el paràmetre més important per a poder imprimir, ja que s'ha d'adequar a la finestra de processament del material. Esta finestra ve definida pel fabricant del filament.
- **Temperatura de la cambra d'extrusió:** En el cas de materials amb alta contracció, és important tindre una temperatura alta al seu voltant durant la impressió per a mantindre una bona precisió. Segons el material, pot arribar fins als 100°C.
- **Ventilador de capa:** Una sèrie de ventiladors al costat del capçal poden refrigerar més ràpidament el material només eixir de l'embocadura. Depenent de l'adherència que té el material entre sí, o la contracció que patix, els fabricants recomanen utilitzar o inutilitzar el ventilador.
- **Temperatura del llit:** Per a poder adherir-se bé el plàstic al llit de la impressora, és recomanable tindre'l calefaccionat per a impedir que la contracció pel refredament permeta que la peça s'alce. També és un paràmetre amb un rang recomanat pel fabricant. Sol anar des dels 60°C fins als 120°C.
- **Ample de línia:** Donat que la tecnologia FDM principalment crea línies, un paràmetre important és com d'ample és aquesta. Generalment, ve definit pel diàmetre de l'embocadura del capçal, tot i que es pot variar per a que extrudisca més o menys, i aixina modificar la amplària de la línia. Els diàmetres de l'embocadura solen anar des de 0'25 mm fins a 1 mm, tot i que el tamany estàndard sol ser de 0'4 mm.
- **Altura de capa:** Al ser un mètode de fabricació additiva, és necessari definir el gruix de cada capa de material. Sol ser un paràmetre més estètic, tot i que pot tindre efecte en la qualitat de la peça. Sol variar entre 0'05 i 0'3 mm.
- **Velocitat:** És un paràmetre que principalment afecta al temps d'impressió, però que té conseqüències en la adherència entre capes; a menor velocitat, el calor de l'embocadura pot augmentar la temperatura del material ja depositat, de forma que augmenta esta adherència.
- **Flux:** Aquest és un paràmetre de suma importància, tot i que no se li sol prestar atenció. El programa fa el càlcul per a que cada línia estiga separada a una distància igual que el seu ample; és a dir, si l'ample de línia és de 0'4 mm, la línia contigua estarà a 0'4 mm, evitant que hi hagen espais entre ambdues. No obstant això, el material que està extruint la impressora pot no ser el mateix que deuria, degut a la fricció del filament, a pèrdues de pas del motor extrusor, a la viscositat del material, o a qualsevol altre motiu; això pot resultar en una línia amb menor gruix, cosa que generaria un espai entre línies, Per això, es important fer una calibració inicial per a comprovar que la amplària és la correcta, i aixina evitar falles internes.

1.1.4. Materials

Històricament, el material per excel·lència en la impressió FDM ha sigut l'ABS; no obstant això, presenta diversos problemes: és un polímer que emet prou partícules volàtils (COV), és difícil de treballar degut a la seua relativa alta contracció, i s'ha d'ajustar prou bé els paràmetres per aconseguir peces amb bona adhesió entre capes.

Degut a tot això, sumat al fet que es tracta d'un polímer d'origen petroquímic i no biodegradable, va facilitar l'entrada d'un nou material: el PLA. Al contrari que l'ABS, és un material fàcil de treballar, d'origen bio i també biodegradable, i que no emet tantes partícules al ambient; en resum, es tracta d'un material molt més amable, que ha permès democratitzar més ràpidament aquesta tecnologia.

Però no tot són avantatges, i és que el PLA té un defecte que limita molt les seues aplicacions: el seu comportament fràgil. En comparació, l'ABS té una ductilitat notablement superior, que encara el fa una de les opcions més emprades quan es busca una resistència considerablement bona en la impressió 3D.

En conseqüència, després de diversos estudis, les marques comercials de filament per a impressió 3D han començat a vendre en l'últim parell d'anys un PLA amb un comportament dúctil: el *Tough PLA*, o TPLA en curt, que és el material objecte d'estudi en aquest treball.

A banda d'això, existix una gran quantitat de materials polimèrics i compostos emprats en FDM, segons l'ús que se li vaja a donar a la peça. Des de PET, PETG i PP, fins a polímers tècnics com la PA o el PC, passant per elastòmers termoplàstics, com el TPU. A més, també es fan filaments amb reforços de fibres, ja siga de carboni, de vidre, o qualsevol altra [6].

1.1.5. Present i futur de la impressió 3D FDM

Esta tecnologia ha sofert un procés de democratització molt gran en la última dècada: hui en dia, les impressores 3D més assequibles tenen preus al voltant dels 200€. Això implica que ja no són màquines que només les indústries poden tindre, sinó que han obert noves possibilitats per a l'àmbit domèstic.

En 2021, la impressió 3D FDM va tindre un valor de mercat mundial estimat d'uns 1.400 milions de dòlars dels Estats Units d'Amèrica (USD), mentre que per a 2027 s'espera un augment fins als 8.700 milions d'USD, a un ritme de creixement interanual del 30% [7]. Açò la col·loca com una de les indústries amb més marge de creixement de l'actualitat, i de moment no es preveu a mig terme una baixada del mateix.

Dins d'un entorn que cerca la sostenibilitat, l'accés a aquesta tecnologia va de la mà d'utilitzar biopolímers com a matèria prima de les impressions. Per això, el PLA va a patir un gran augment en la producció mundial, com es vorà en el següent punt.

1.2. L'àcid polilàctic (PLA)

1.2.1. Introducció

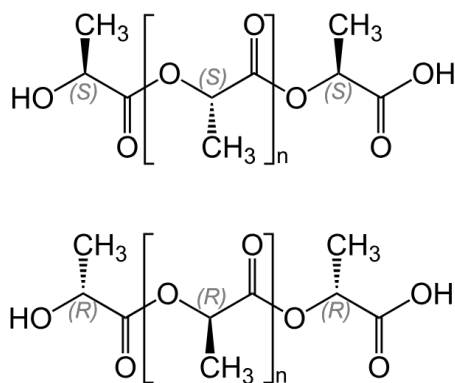
L'àcid polilàctic va ser descobert a principis del segle XIX per Pelouze mitjançant un procés de destil·lació, i un segle després, Wallace Carothers va produir PLA al calfar lactida en buit. Encara que ja fa molt del seu descobriment, no ha sigut fins la dècada dels 90 del segle passat i, especialment, en els últims deu anys, quan el PLA ha vist un gran creixement en el seu ús. Hui en dia, el monòmer del PLA, l'àcid làctic, es pot obtenir de la fermentació de la dextrosa a partir de bacteries; esta dextrosa ve de l'almidó, cosa que fa al PLA un polímer fet a partir de substàncies renovables. Este almidó sol vindre de la dacsca o de la iuca [8].

Este origen renovable, juntament amb les seua capacitat de biodegradació, fa del PLA un candidat excel·lent per al seu ús massiu com a substitutiu d'altres polímers d'origen petroquímic, principalment per al cas d'embalatges i productes d'un sol ús, però també en altres camps com la medicina, gràcies a la seua biocompatibilitat. En conseqüència, el PLA pot convertir-se en el nou *commodity* principal, en detriment del polietilè (PE), el polipropilè (PP), el polietilè tereftalat (PET), o el poliestiré (PS).

En el marc d'una emergència climàtica global, on el principal objectiu és disminuir la petjada de carboni fins alçar la neutralitat, eliminant la dependència del petroli, i on el problema de contaminació dels plàstics actuals al final de la seua vida degut al seu lent procés de degradació, el PLA es planteja com una solució prometedora [9].

1.2.2. Producció

L'àcid polilàctic (PLA) es produïx a partir del monòmer de l'àcid làctic (LA). Existeixen en l'actualitat dos camins per arribar de l'LA al PLA: la policondensació directa (DP - *direct polycondensation*), i la polimerització per apertura d'anell (ROP - *ring-opening polymerization*). En ambdós casos, es parteix de la fermentació del carbohidrat per obtenir àcid làctic; a partir d'ací, la DP transforma directament aquest a àcid polilàctic, mentre que la ROP forma primer lactides abans d'obtenir l'àcid polilàctic (tot i que, estrictament, amb la ROP s'estaria parlant de polilàctid). La DP és una opció més simple, però que aconsegueix pesos moleculars i propietats mecàniques inferiors als aconseguits per ROP; és per això que en la indústria s'empra més la ROP.



Il·lustració 2. Molècula d'àcid polilàctic L (dalt) i D (baix). Font: Wikimedia Commons

El nom químic de l'àcid làctic, monòmer del PLA, es àcid 2-hidroxi-propanoic, i existeix amb els estereoisòmers quirals L (-) i D (+), a més del mesolàctic, que empra un de cada (DL). Normalment, la majoria de l'àcid làctic es troba en la forma L, mentre que el sintetitzat sol tindre una mescla de l'L i del D. Per aquest motiu, el cos humà pot metabolitzar l'àcid làctic L mitjançant els propis enzims, però, per altra part, el D no es capaç d'assimilar-lo; el límit diari per a adults és de 100 mg/kg de pes, però en el cas dels xiquets no es deuria mantindre cap tipus de contacte amb l'àcid làctic D ni el DL [10].

1.2.3. Propietats tèrmiques

L'àcid polilàctic es un polièster alifàtic semicristal·lí biodegradable i hidrolitzable produït generalment al fer una condensació directa del seu monòmer, l'àcid làctic, seguit d'una polimerització per apertura d'anell del dímer cíclic làctid.

La composició estereoquímica del PLA té efectes significants en les propietats tèrmiques i mecàniques, aixina com en el nivell de cristal·lització. Generalment, se solen fer quatre tipus de PLA: PLLA, PDLA, PDLLA, i *blends* d'estos tres.

Tant el PLLA com el PDLA, corresponent al PLA pur amb les variacions L i D, mostren un punt de fusió al voltant dels 180°C, i una cristal·linitat de vora el 70%. D'altra part, un *blend* de PLLA amb PDLA mostra una estructura més amorfa, amb un punt de fusió d'uns 230°C, i amb una major resistència a la hidròlisis. Per últim, el PDLLA, que és un copolímer dels làctids L i D, no presenta punt de fusió, degut a la seua estructura irregular que impedit qualsevol mena de cristal·lització; només presenta una temperatura de transició vítria d'entre 50 i 60°C [11], [12].

El PLA és un polímer que es veu prou afectat per la història tèrmica, i pot millorar la seua cristal·linitat a través d'una recuita per sobre de la seua temperatura de transició vítria.

La descomposició tèrmica del PLA pot tindre diverses causes, principalment: hidròlisi, oxidació, despolimerització de cremallera, o transesterificació intermolecular a èsters. En general, el PLA és sensible al calfament, començant la seua degradació entre els 230 i 260°C.

1.2.4. Propietats químiques

Les propietats del PLA es poden variar canviant la proporció d'isòmers L i D en la formulació, o fent una copolimerització amb diferents monòmers. A un altre nivell, es poden afegir plastificants, altres biopolímers, agents nucleants, i càrregues.

La cristal·linitat teòrica del 100% per al PLA té una entalpia de fusió del 93'7 J/g. Per aconseguir un PLA amb prou cristal·linitat, es necessari que la proporció entre L i D es mantinga inferior al 2% del isòmer menys abundant, mentre que per tal d'obtindre un material amorf, la proporció ha de ser mínim del 20%.

Per obtindre les característiques químiques del PLA, s'empren principalment dos tipus de tecnologies: l'espectroscòpia per ressonància magnètica nuclear (NMR), i la espectroscòpia infraroja (FTIR). La primera és útil per a determinar la distribució de la estereoseqüència del polímer, mentre que la segona mostra variacions segons la cristal·linitat, la composició, o la degradació.

El PLA és soluble en els següents compostos: cloroform, clorur de metilè, dioxà, acetonitril, 1,1,2-tricloroetà, i àcid dicloracètic. A altes temperatures, és soluble en tolué, acetona, etil benzé, i THF. En general, no es pot dissoldre en aigua, ni en alcohols ni alcans. Cap dir que la solubilitat del PLA es veu afectada segons el grau de cristal·linitat. En general, té unes propietats de solubilitat similars a les del PET [13].

La permeabilitat del PLA es major que la del PET, però millor que el PS o el LDPE. Una major cristal·linitat ajuda a millorar les propietats de barrera per a la majoria d'elements, tot i que no sembla afectar al vapor d'aigua. Tot açò fa del PLA un bon material per a embalatges de begudes i menjar, sense por a que es pugui veure afectat pel contingut.

1.2.5. Propietats mecàniques

El PLA és un material versàtil en tant que és fàcil de modificar per tal de variar les seues propietats mecàniques. No obstant això, el PLA és originalment un material fràgil, amb poca capacitat d'absorció d'impactes i sense quasi capacitat plàstica (inferior al 10%); en aquest sentit, és similar al PS, però els valors de resistència (sobre 60 MPa) i rigidesa (4 GPa) són més parells als del PET. En qualsevol cas, el fet de tindre una tenacitat tan baixa limita molt el seu ús en aplicacions de enginyeria, per la qual cosa s'ha convertit en el principal punt d'investigació sobre el PLA els últims anys.

Introduint de nou els isòmers del PLA, el fet que tinguen un efecte sobre l'estructura del polímer fa que les seues propietats varien. Les investigacions indiquen que una major cristal·linitat ve acompanyada de una millora de les propietats mecàniques, tant de resistència com de tenacitat; és per això que el PLLA i el PDLA mostren millors valors que el PDLLA, a la mateixa vegada que fer una recuita també augmenta aquests valors.

Els plastificants han sigut àmpliament emprats per tal de transformar el PLA en un material dúctil, a costa d'una disminució en la resistència i rigidesa del material. Amb polietilè glicol, al 10% en pes, la elongació a la fractura pot augmentar fins el 180%; altres autors han intentat utilitzar plastificants polimèrics, com l'etilvinilacetat (EVA), o el polietilè glicol (PEG), entre altres. En qualsevol cas, la tendència és a utilitzar plastificants d'alt pes molecular, per tal d'evitar migracions dins del material [14].

Per altra part, el desenvolupament de *blends* ha sigut la principal tendència per tal d'obtenir millors propietats, degut a la gran panòpia de possibilitats per triar i, a més, de forma econòmica. En aquest punt, és molt important assegurar una bona compatibilitat entre el PLA i l'altre polímer, ja que sinó, el nou material empitjora. Per tal d'assegurar una bona barreja, se solen utilitzar extrusores de doble barra roscada, amb una temperatura de treball per sobre dels 180°C. S'ha de tindre en compte dos factors limitants: el primer, no es pot fer *blends* de PLA amb polímers amb una temperatura de fusió superior als 270°C, ja que el PLA començaria a tindre problemes de degradació. El segon, encara que no és una limitació com a tal, és que és preferible fer mesclades amb materials biodegradables i d'origen bio, com n'és el PLA, per tal de mantindre eixa propietat en el conjunt del *blend*.

S'han fet *blends* amb materials com la policaprolactona (PCL) [15], obtenint un material gomós amb una elongació del 600%. Altres intents han emprat el polipropilè carbonat (PPC), la poliparadioxanona (PPD), el politetrametilè adipat cotereftalat (PTAT), el polibutílic adipat cotereftalat (PBAT), o amb derivats de la família dels polihidroxialcanoats (PHA), amb diferents resultats, des de millores en la elongació (PTAT i PBAT), fins a millores en la resistència (PPD i PPC), mantenint sempre la biodegradabilitat del conjunt. D'altra banda, les investigacions de *blends* amb polímers no biodegradables no ha sigut tan treballada, tot i que mescles amb polietilè de diversos pesos moleculars alcancen valors de tenacitat molt superiors, passant de 20 J/m a més de 500 J/m [16].

1.2.6. Propietats reològiques

La reologia és l'estudi de la deformació i del flux d'un fluid, relacionant la viscositat amb la temperatura i els esforços de cisallament. Conèixer bé estes propietats es fonamental en el camp dels polímers per a poder saber com processar-lo, ja siga en extrusió, injecció, o qualsevol altre cas.

Un valor genèric per a la viscositat del PLA fos és de entre 500 i 1000 Pa·s, amb velocitats de cisallament d'entre 10 i 50 s⁻¹. El PLA d'alt pes molecular té un comportament pseudoplàstic, mentre que el de baix pes té un comportament newtonià. A major cristal·linitat, i a major pes molecular, major és la viscositat que presenta [14].

Una forma de variar el comportament del PLA en estat fos és introduir ramificacions, útil per a certes aplicacions que exigixen una major viscositat. Açò es pot aconseguir mitjançant diversos mètodes, com són l'ús d'iniciadors de polimerització multifuncional, iniciadors d'èsters hidroxicíclics, èsters multicíclics, o *crosslinking* per addició de radicals lliures.

Pel que fa als *blends*, és evident que la reologia canvia completament. Segons el material amb el que s'estiga fent la mescla, la viscositat variarà, adquirint generalment unes propietats més paregudes a les de l'aliatge.

1.2.7. Degradació i estabilitat

El PLA, com s'ha comentat, és un polímer amb capacitats de biodegradació; no obstant això, no és l'únic punt a tindre en compte quant a l'estabilitat del compost, ja que existixen altres fonts de degradació, com la tèrmica, que juguen un paper fonamental a l'hora de conèixer les limitacions del PLA.

Primerament, cal fer una diferenciació de diversos termes referents a la biodegradació. Un polímer és biodegradable si pot patir este procés a l'ambient, per acció de microorganismes aeròbics, aigua o sals, entre altres, però també si la degradació es produïx a partir d'elements biològics dins d'un cos; és la diferència entre biodegradació a l'ambient, i biodegradació *in vivo*. Es diu que un material és bioabsorbible si un cos pot eliminar-lo completament, i bioabsorbible si es poden simplement dissoldre en els fluids corporals. Finalment, el concepte de bioerosionabilitat fa referència a la bioabsorbibilitat aplicada a la superfície dels materials, com en una pròtesi [10].

El PLA és un polímer polar però, al mateix temps, també és hidròfob, de forma que no presenta molta sensibilitat a la humitat; és necessari un temps d'exposició prolongat a l'aigua per començar el procés d'hidròlisi. Malgrat tot això, la hidròlisi és el principal mecanisme de degradació del PLA. Es tracta d'un procés autocatalític que dona com a resultat àcid carboxílic.

A major pes molecular, la degradació és més lenta, gràcies a un major embolicament de les cadenes que impedeix que l'aigua o qualsevol altre compost responsable de la degradació arribi fàcilment a la resta del plàstic. De la mateixa forma, una estructura més compacta també ajuda a disminuir la degradació, de forma que el PLLA i el PDLA pures, així com un *blend* dels dos, presenten major resistència que el PDLLA.

La biodegradació a l'ambient del PLA depèn de diversos factors, ja siguin interns al propi material, com la cristallinitat, el pes molecular, o el tipus i quantitat d'isòmers L o D, o externs, com la humitat, la llum solar, la temperatura, o la presència d'oxigen, entre altres. En qualsevol cas, el tipus de degradació pot ser aeròbica, o anaeròbica, depenent de la quantitat d'oxigen disponible.

La resistència del PLA a la degradació és superior a la de altres polímers biodegradables, de forma que, tot i que manté esta característica, és capaç de suportar millors condicions adverses, afavorint el seu ús en ambients relativament agressius, com pot ser el cos humà. Això, sumat al fet de que és un material biocompatible en el cas de l'isòmer L, fa del PLA un gran candidat per al seu ús en la medicina en múltiples camps.

És important recalcar que el PLA és biodegradable en condicions específiques; les investigacions mostren que en una pila de compost, gràcies a la gran presència de microorganismes, humitat, i temperatures superiors a la ambiental degut a la activitat biològica, el PLA pot descompondre's en 30 dies. No obstant això, en condicions de compostatge real el cicle tendeix a augmentar considerablement, arribant als 15 mesos per obtenir els mateixos resultats. El procés de biodegradació comença amb la hidròlisi, deixant pas després a la actuació dels enzims o de microorganismes.

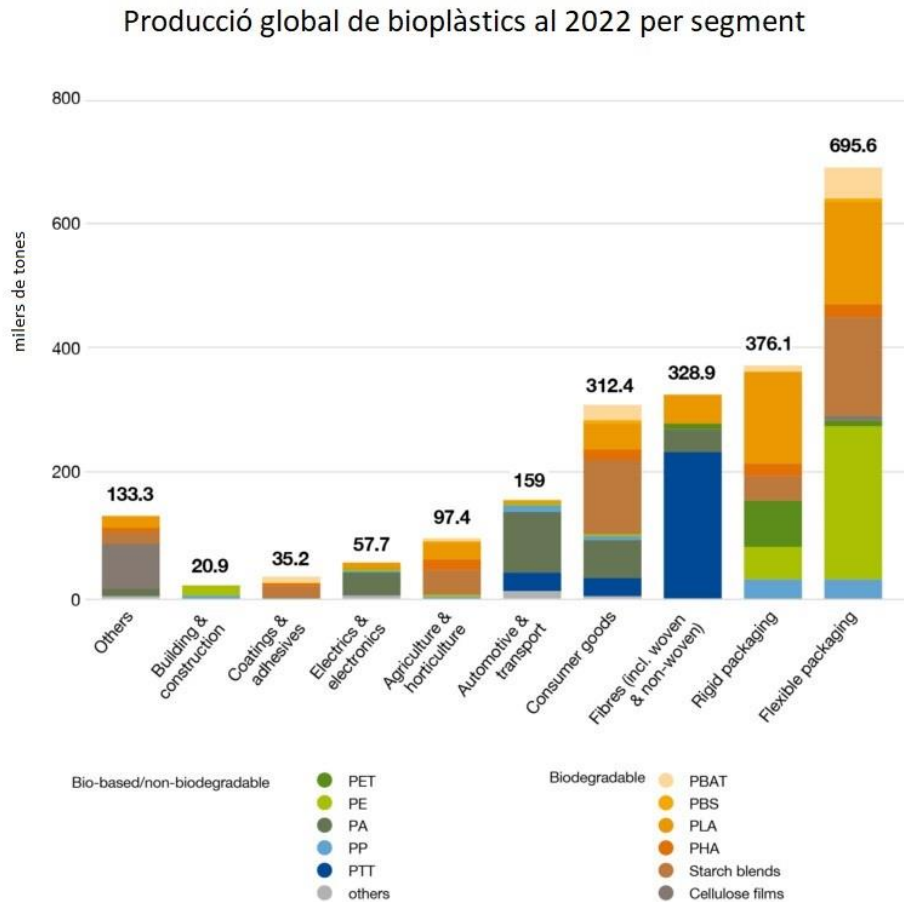
Pel que fa a la degradació tèrmica, el PLA mostra certa sensibilitat a altes temperatures, fent que el reprocessament del material tinga clars impactes en ell; principalment, la temperatura amb el cisallament resulten en una disminució del pes molecular, degut al trencament de les cadenes. Mitjançant TGA, es pot veure que el començament de la degradació (per a una pèrdua de massa del 5%) està al voltant dels 320°C, mentre que la majoria de la degradació (95% de pèrdua) té lloc entre 40 i 50°C més enllà; la velocitat de degradació més alta té lloc sobre els 360°C. D'altra banda, la tècnica de l'FTIR permet observar quins compostos es generen en la descomposició del PLA, a saber: H₂O (3400-3600 cm⁻¹), CO₂ (2360 cm⁻¹), èsters alifàtics (1120 cm⁻¹), hidrocarburs d'enllaç simple, doble i cíclic (1400-1200 cm⁻¹), i altres compostos amb grups carbonil (1760 cm⁻¹) [17].

Com qualsevol altre polímer, la fotodegradació juga un gran paper en els processos d'envelliment. Els rajos ultravioleta aconseguixen trencar les cadenes, provocant una disminució del pes molecular i altres efectes com reaccions intermoleculares i *crosslinking*. Tot això provoca una disminució notable de les propietats del PLA, especialment en el cas de les mecàniques [9].

Quant al comportament front a la flama, el PLA mostra una resistència molt baixa, degut a la seua inflamabilitat. A més a més, durant el procés de cremat el PLA goteja, la qual cosa es tracta d'evitar a tota costa quan es tracta de seguretat front a incendis. Per tal de millorar aquesta característica del material existeixen diverses formes d'actuació, sent la més popular els retardants de flama intumescents. Açò consisteix a introduir substàncies al PLA com alguns àcids, sals amòniques o fosfats, que a l'hora de cremar-se generen una coberta de carbó que aïlla la resta del material de la flama, dificultant el pas d'oxigen i de temperatura. Dos dels retardants més emprats són el polifosfat d'amoni (APP), i el pentaeritritol (PER).

1.2.8. Aplicacions del PLA

La majoria del PLA produït s'utilitza per a aplicacions domèstiques, com són botelles, gots, embalatges, joguets, i inclús, en forma de fibra, per a roba. Això és gràcies a que el PLA té una resistència moderada durant el seu cicle de vida, però a la mateixa vegada, pot descompondre's una vegada esta ha finalitzat.



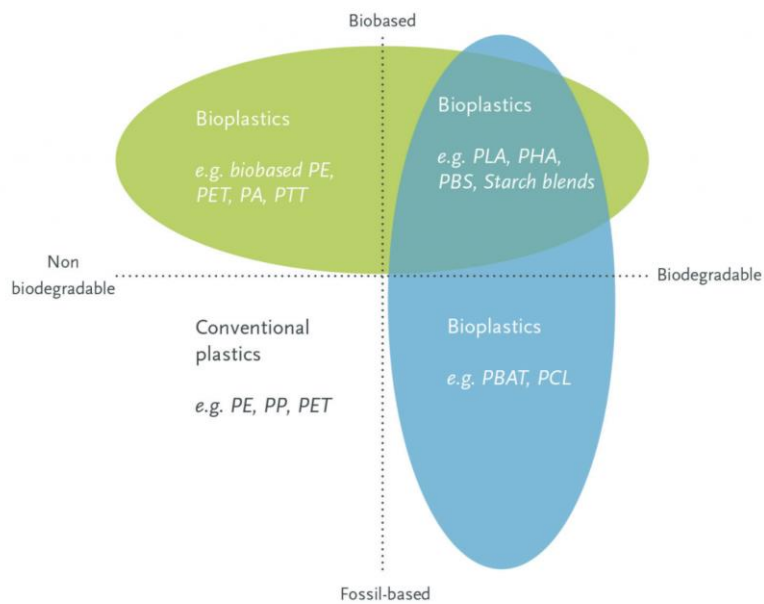
Il·lustració 3. Producció global de bioplàstics al 2022 per segment (el punt és el separador decimal). Font: European Bioplastics

Altre ús molt important del PLA, tot i que encara no suposa una gran quantitat a nivell mundial, està en el sector biomèdic. Ha sigut utilitzat durant varies dècades ja en medicina, però encara és un camp en el que queda molt per millorar, i el PLA es mostra com un material molt prometedori. Es pot usar com a escaiola temporal, o com a portador de medicaments, sent capaç d'alliberar el principi actiu lentament; tot açò fa que el PLA siga útil des d'una cirurgia fins a tractaments contra el càncer.

La seua idoneïtat per a aquestes aplicacions biomèdiques radiquen en dos punts: el primer, que es tracta d'un material biocompatible, i segon, que també és bioabsorbible, de forma que una vegada haja terminat la seua funció, no fa falta llevar el material, sinó que el propi cos s'encarrega d'eliminar-lo. Així, per exemple, un implant temporal no requeriria una segona cirurgia. El temps de degradació en el cos pot ser controlat mitjançant modificacions en la composició del PLA, ja siga variant la cristal·linitat, utilitzant *blends* amb altres materials, i inclús emprant diferents proporcions de PLLA i PDLA, ja que el PDLA no és assimilable per l'ésser humà, tot i que a baixes concentracions sí que es pot gastar sense cap perill [18].

1.2.9. Present i futur del PLA

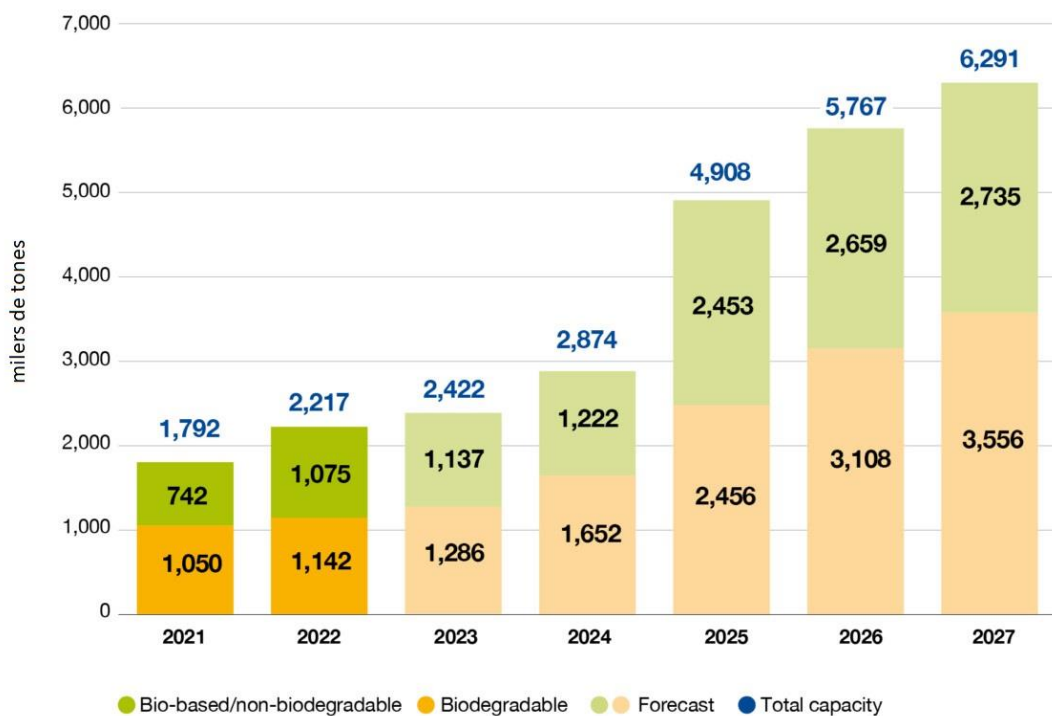
Cal diferenciar què s'entén com a biopolímer, ja que pot ser un concepte que porte a error. Un biopolímer és aquell que, bé perquè en la producció s'utilitzen matèries d'origen bio (no petroquímiques), perquè és biodegradable, o bé els dos casos a la vegada. D'esta forma, és important diferenciar de quin tipus de bioplàstic s'està parlant, ja que no tots els bioplàstics són amables amb el medi ambient, la qual cosa és l'objectiu principal de la seua existència. D'esta forma, en el següent gràfic es pot diferenciar fàcilment aquesta classificació; com es pot veure, el PLA està situat en el quadrant amb més valor [19].



Il·lustració 4. Classificació dels bioplàstics. Font: Plastics Europe

Tenint en compte que el PLA és la primera opció de material en les impressores FDM, i el principal polímer biobasat i biodegradable en la actualitat, s'està contribuint a que la quantitat de PLA emprat a nivell mundial no deixi d'augmentar. En 2022, el PLA va suposar el 20'7% de tots els bioplàstics a nivell mundial, i es prevé que augmente fins al 37'9% per a 2027. A la volta, en el mateix període, els biopolímers passaran d'una producció mundial de 2'2 milions fins a 6'3 milions de tones [20].

Producció global de bioplàstics



Il·lustració 5. Producció global de bioplàstics per any (el separador de milers és la coma). Font: European Bioplastics

1.3. El Tough PLA (TPLA)

En este apartat, s'exposaran els principals tipus de PLA desenvolupats, fent un repàs històric de l'aconseguit pels diversos autors.

1.3.1. Introducció

Com ja s'ha comentat, el PLA és un material que destaca pel seu origen bio i per la seua biodegradabilitat, però el seu comportament fràgil, juntament amb una baixa tenacitat, estan limitant les seues aplicacions quan es requereix d'un comportament mecànic dúctil i fiable. És per això que s'ha estat intentant millorar les característiques del PLA mitjançant diverses tècniques: emprar plastificants, càrregues, o fer copolímers, han estat algunes de les opcions. No obstant això, la més utilitzada ha sigut el *blending*, ja que és una manera molt eficient de variar les propietats amb un cost reduït [21].

Amb el PLA s'han fet *blends* de qualsevol tipus: D'origen petroquímic, tant no biodegradables, com el polietilè (PE), l'acrilonitril butadié estiré (ABS), o els poliuretans (PU), com biodegradables, com és el cas de la policaprolactona (PCL). També s'han emprat materials d'origen bio, com el cautxú, alguns bioelastòmers, o la poliamida 11 (PA11), i altres biodegradables també, com el tereftalat d'adipat de polibutílic (PBAT), el succinat de polibutílic (PBS), i inclús la cel·lulosa i l'almidó.

1.3.2. Miscibilitat i compatibilitat

El grup carbonil del PLA té una estructura rígida coplanar, amb àtoms d'oxigen adjacents. La molècula és difícil de rotar, i el carbó del grup carbonil està molt a prop del àtom de carbó adjacent. Tot açò fa que la cadena molecular del PLA siga semirígida: el pes molecular d'embolicament crític del PLA (8300 g mol^{-1}) es molt superior, per exemple, al del PC (1780 g mol^{-1}).

Cal definir què és la tenacitat: es tracta de la capacitat d'un material d'absorbir energia abans de trencar-se. Es pot diferenciar entre la tenacitat de tensió i la de impacte, la primera fa referència a un procés d'estirament, mentre que la segona s'aplica a un colp.

Aquesta magnitud es representa per la energia de fallada (G), que es pot entendre com la suma de tres paràmetres: l'energia de fluència (Gy), l'energia de fissuració (Gc), i l'energia superficial de fractura (Gs). En el cas dels polímers, la Gs és irrellevant. Per fer un material més tenaç, s'actua sobre les dos primeres: si augmenta el nombre de fissures durant el procés de tensió, augmenta la Gc; al mateix temps, si un material pot deformar-se plàsticament, puja la Gy. Augmentar la Gc té un límit, mentre que en cas de millorar la Gy, la tenacitat augmenta notablement.

La tenacitat d'un material és resultat de la combinació d'efectes interns i externs. Els primers fan referència a la estructura molecular, ja siga per les pròpies estructures químiques i de cadenes, per l'embolicament del polímer, o per la compatibilitat entre fases. D'altra banda, els factors externs fan referència a la temperatura, humitat, geometria, a l'estat tensional, etc.

Concretament, en el cas dels *blends* amb materials elàstics, el comportament del conjunt a la fractura ve determinat pels paràmetres de cadena del PLA, i pel propi comportament de la fase elàstica.

Malgrat les nombroses possibilitats per fer *blends* amb PLA, no es tracta d'una tasca fàcil, ja que estes mescles són inherentment immiscibles, tenen una pobra compatibilitat, i els enllaços entre fases sol ser prou dèbil. Aleshores, per aconseguir un material amb bones propietats, és fonamental aconseguir una bona compatibilitat entre ambdós components.

1.3.3. Miscibilitat

Com ja s'ha comentat, la compatibilització dels materials d'aliatge amb el PLA és el principal objectiu per millorar la tenacitat; per a tal cosa, es poden emprar compatibilitzants, que siguen o bé miscibles amb un dels components, o bé ser reactius amb algun grup funcional. Alguns tipus de compatibilitzants són els compatibilitzants físics, els polímers no funcionals, o substàncies altament reactives, entre altres [22].

Quan s'utilitza un material elàstic com a aliatge, aquest es dispersa en forma de partícules que actuen com a concentradors de tensions. A l'hora d'absorbir l'energia, el trencament es produirà per fissuració si la tensió per començar una fissura és inferior a la de fluència; en cas contrari, abans es produirà la fluència.

En el cas dels polímers amorfs, sol dominar la fissuració; en el cas dels polímers cristal·lins i fràgils, la fluència. Tenint en compte que el PLA pot estar en ambdós estats segons la seua composició, el seu comportament a la fractura podrà variar.

1.3.4. *Blends* de PLA amb elastòmers termoplàstics

Els elastòmers termoplàstics (TPE) són ideals per a aconseguir un PLA tenaç, degut a que tenen un comportament elàstic i flexible, i a més són biocompatibles. Entre estos tipus, trobem els TPE de poliuretà (TPU), de polioleofines, o de poliamides, aixina com altres elastòmers d'origen bio.

Extrusió

La manera més fàcil d'obtindre una mescla de materials és per *blending* directe. A l'hora de crear el *blend*, l'elastòmer forma una fase de partícules redones, actuant com a concentradors de tensió que permeten dissipar l'energia d'impacte. Degut als ponts d'hidrogen que es generen entre el PLA i el TPU, són sistemes parcialment miscibles; açò es pot millorar mitjançant càrregues inorgàniques, com per exemple el diòxid de titani (TiO₂), que aprofita les diferències de polaritat entre components per actuar com agent d'acoblament. També se solen emprar nanopartícules com el diòxid de silici (SiO₂) o els nanotubs de carboni (CNT), amb el mateix objectiu.

Per altra banda, el *blending* directe presenta problemes de compatibilitat entre components, agregació de partícules d'elastòmer, i dispersió irregular, coses que afecten notablement al comportament final del material.

Extrusió reactiva

Una de les solucions a aquest problema de miscibilitat és l'ús de tercers compostos que, gràcies a grups funcionals reactius, poden actuar com a pont entre els dos components principals. Principalment, se solen emprar poliols i isocianats, encara que hi existeixen moltes altres opcions.

1.3.5. PLA endurit amb èsters de glicidil

Els èsters glicidílics són monòmers i polímers funcionals que contenen grups epoxi altament reactius. A l'hora de mesclar-los amb PLA, generen copolímers que permeten auto i *in situ* compatibilitzacions en els *blends*.

Blends de PLA compatibilitzats amb èsters glicidílics

Els èsters glicidílics també es poden utilitzar com a compatibilitzants, en lloc de com a element d'aliatge principal, gràcies a la reacció dels grups epoxi amb hidroxils, amines, carboxils, o anhídrids.

Per exemple, s'han emprat amb *blends* de PLA amb PA11, concretament l'etilè glicidil metacrilat d'acrilonitril estiré empelt (EGMA-g-AS), obtenint millores en tots els apartats: resistències de 77'57 MPa, allargament a la ruptura de 454%, i 9'6 kJ/m² de resistència a l'impacte. És a dir, s'aconsegueix millorar al mateix temps tant la resistència a tracció com la ductilitat. Açò s'ha atribuït a que es produïa una transició de la morfologia del PA11 de forma de illa a forma de banda [23].

D'altra banda, es varen aconseguir *blends* de PLA amb PBAT mitjançant compatibilitzadors EMA-GMA i amb oligòmers epoxídics, aconseguint diferents resultats: respectivament, resistències a l'impacte de 60 i de 30 kJ/m², i elongacions del 280% i del 580% [24].

Amb tots aquests resultats, és evident que els èsters glicidílics es poden utilitzar com a compatibilitzants de gran eficàcia, gràcies a la seua reactivitat, que permet formar copolímers en les interfases dels dos components principals, augmentant molt la compatibilitat, i resultant en propietats mecàniques superiors.

1.3.6. *Blends* de PLA amb plàstics petroquímics tradicionals d'alt rendiment

Malgrat el fet de perdre el 100% d'origen renovable, també es poden utilitzar plàstics clàssics d'origen petroquímic, per tal de millorar les propietats mecàniques del PLA, i per reduir el seu cost, amb l'objectiu d'afavorir la seua implantació en la indústria. No obstant això, la miscibilitat i compatibilitat d'estos plàstics amb el PLA és, de nou, molt pobre.

Blends de PLA amb polioleofines

Una opció ja treballada es fer copolímers de bloc entre el PLA i l'element d'aliatge, com el polietilè (PE) o l'etilvinilacetat (EVA). Amb el primer, es va aconseguir una resistència a l'impacte de 760 J/m, i un allargament del 31% [25], mentre que amb el segon es van aconseguir 64 kJ/m² i un 340% d'elongació [26].

Blends de PLA amb poliols

Es va aconseguir emprar polietilè tereftalat modificat amb glicol altament flexible, mitjançant metilè difenil diisocianat (MDI) com a compatibilitzant. Es van aconseguir elongacions del 90%, sense veure afectada la resistència a la tracció del PLA (50 MPa).

Blends de PLA amb polímers d'enginyeria d'alta resistència

Es va incorporar policarbonat (PC) amb PLA, i es van mesclar mitjançant una compatibilització reactiva *in situ*; concretament, es va emprar un copolímer d'estiré amb metacrilat glicidílic (ADR) com a compatibilitzant, i també un modificador d'impacte (BPM). A més, es va fer una recuita a 120°C durant 6 hores. Tot això va aconseguir que, per a una proporció de PLA/PC/ADR/BPM (70/30/0,3/5), la resistència a l'impacte va pujar fins als 60 kJ/m², però també va augmentar la resistència a la temperatura HDT, de 61°C a 136°C sota 1,82 MPa de càrrega. Amb microscopi de transmissió, es va poder comprovar que la mescla passava de tindre una estructura d'illa a una laminar [27].

També s'ha provat amb un polímer reactiu de cresta (RC – *reactive comb*), compostat per polimetil metacrilat (PMMA) amb cadenes laterals de més PMMA, i amb grups epoxi aleatoris que actuen com a compatibilitzant; en aquest cas, es va utilitzar per fer un *blend* de PLA amb ABS, a mateixa proporció, arribant a una elongació de quasi el 200%, sense afectar a la resistència a la ruptura [28].

És remarcable el fet que la orientació i organització de les molècules de forma anisotròpica és capaç d'augmentar molt la seua resistència. D'esta forma, es va aconseguir un film de PLA orientat biaxialment (BOPLA) només amb el procés de fabricació: el resultat es una tensió a la ruptura de 180 MPa, i un 80% de elongació [29].

1.3.7. *Blends de PLA amb goma*

Blending directe de PLA amb goma

El cautxú és una font natural molt gran de materials polimèrics. No obstant això, la seua compatibilitat amb el PLA és prou dèbil. El procés d'augment de la tenacitat passa per, com en la majoria de casos, dispersar en forma d'illa la fase de cautxú, provocant concentracions de les tensions. La naturalesa mecànica dels cautxús emprats té un gran impacte en el comportament final del *blend*, aixina com la interacció entre ambdues fases [30].

Vulcanització dinàmica de PLA amb goma

La vulcanització dinàmica permet obtindre una bona interacció entre el cautxú i el PLA, mitjançant un procés de mescla amb forces altes de cisallament, que generen l'estructura d'illa amb tamanys micromètrics de cada "illa" de cautxú. La millora en la miscibilitat ve pel fet que durant el procés de vulcanització, es genera un copolímer de PLA i cautxú que genera una forta interfase [31].

En qualsevol cas, l'ús de cautxú natural és una gran opció per alcançar un PLA tenaç; la dispersió en forma d'illa permet generar una relaxació triaxial de les tensions, provocant un comportament a l'impacte en el que domina la fluència per cisallament, i resultant en un augment considerable de la resistència del PLA en aquest aspecte [32].

El tamany de la fase de cautxú afecta a aquest comportament, sent necessari un punt intermedi en el que la dispersió siga gran, però sense ser massa xicotet, és a dir, és precís trobar el tamany de fase òptim. A més a més, una major i millor interacció entre les fases sempre és positiva; per fer tal cosa, es poden emprar agents compatibilitzadors, ja siguin reactius o no, o l'ús de la vulcanització dinàmica, ajuden a millorar este aspecte.

1.3.8. PLA modificat amb polímers biodegradables

Tenint en compte que el PLA és un material biobasat i biodegradable, emprar un polímer d'origen petroquímic o que no siga biodegradable, fa perdre l'interés del PLA com a material. És per això que s'han emprat en estudis el PBAT, el PBS, la PCL, els PHA, i inclús PBAC i almidó. En general, mostren bons resultats mecànics, sent clau la millora de la compatibilitat en la interfase i la morfologia de la fase dispersa.

Els blends amb PBS mostren bones propietats, però és necessari l'ús d'un compatibilitzant; concretament, se sol emprar DCP com a iniciador de radicals lliures, que provoca una compatibilització *in situ*. En proporcions de PLA/PBS/DCP al 80/20/0,1 es va aconseguir una resiliència de 30 kJ/m², i 250% d'elongació a la ruptura, amb una resistència màxima de 50 MPa [33].

Per al PBAT, de nou, és necessari l'ús de compatibilitzants; en aquest cas, s'ha emprat EMA-GMA, aconseguint resiliències de 62 kJ/m², elongacions de 278%, i una resistència de 37 MPa. Altres estudis van aconseguir millorar la compatibilitat mitjançant estirés acrílics amb grups funcionals epoxi (ESA), amb resultats de 30 kJ/m² de resiliència [34].

En el cas de la PCL, el compatibilitzant emprat es LTI, obtenint valors de 47 MPa, 17 kJ/m², i 270% d'elongació [35]. També s'han fet blends amb PHB, alcançant valors d'elongació de més del 500% [36].

Amb PBSA s'han utilitzat oligòmers actius d'epoxi per fer una compatibilització reactiva, aconseguint una resiliència de 38 kJ/m² i una elongació del 180% [37]; també s'ha emprat trifeníl fosfit (TPP), augmentant la resistència fins a quasi 80 MPa, però sense tanta ductilitat, amb un 37% d'elongació i una resiliència de 16 kJ/m² [38]. Per últim, s'han utilitzat òxids de silici hidròfobs, passant d'uns 28 J/m del PLA estàndard (norma americana) fins a 116 J/m [39].

1.3.9. Estratègies per a la formació de PLA a través del control dels paràmetres de l'estructura de la fase

La estructura de les fases del *blend* té el major impacte a l'hora de determinar les seues propietats, aixina com el comportament de la interfase. En concret, es parla del tipus de material; la forma, distribució, i tamany de partícula i interparticular; i de la adherència entre fases.

En línies generals, una major adherència, i una distribució de la fase dispersa homogènia i amb partícules xicotetes, redunda en unes millors propietats. Per aconseguir-ho, és molt útil emprar compatibilitzants, com ja s'ha parlat.

No obstant això, el tamany de partícula té un límit inferior a partir del qual no és efectiu, al no poder actuar com a concentrador de tensions. En alguns estudis, s'ha conclòs que el tamany òptim per a fases disperses de polímers elàstics en PLA està entre 0,16 i 0,31 µm [40]; en altres, s'han obtingut valors d'entre 0,7 i 1,1 µm per a PLA amorfs [41], i d'entre 0,3 i 0,5 µm per a PLA d'alta cristal·linitat [42]. Esta diferència entre PLA amorf i semicristal·lí s'explica pel mode en el que es produeix el trencament: en un PLA amorf, l'energia s'absorbix mitjançant la generació de clivelles, per a la qual cosa un tamany de partícula major és més apropiat. Per al segon cas, el procés dominant és la fluència per cisallament, on un tamany inferior de partícula és millor.

En qualsevol cas, és un valor que està en funció dels paràmetres de la matriu, com són els moviments de cadena, el grau d'embolicament i de cristal·linitat, la viscositat, les tensions interfacials, i inclús els paràmetres de procés per a la fabricació del *blend*, com la temperatura o la velocitat de cisallament.

Un altre paràmetre que afecta és la distància interparticular de la fase dispersa; per aconseguir un PLA tenaç, aquesta ha d'estar per sota d'un valor crític que, com en el cas del tamany de partícula, depèn de molts factors intrínsecs de la matriu. Este valor crític se sol col·locar en 1 μm [25].

Per últim, la morfologia de les partícules de la fase dispersa també juga un paper fonamental. Normalment, se sol produir una morfologia d'illa, però no és la més apropiada per aconseguir tenacitat amb PLA, a diferència d'estructures cocontínues o de cadena, que sí mostren més facilitat.

Esta estructura cocontínua es pot obtindre mitjançant compatibilitzants, ja siguin convencionals o més estranys, com els nanotubs de carboni o l'ús de copolímers. En qualsevol cas, es tracta d'augmentar la interacció entre fases, per a la qual cosa la compatibilització reactiva o la vulcanització dinàmica són altament efectives [43].

1.3.10. Línies futures d'investigació del TPLA

Les línies futures d'investigació respecte al TPLA són diverses, com són les següents:

- Nous *blends* de PLA amb materials i compatibilitzants amb característiques "bio" per obtindre PLA.
- Ús de nanopartícules per a millorar la dispersió de la fase dispersa.
- Millorar la cristal·lització del PLA, ja siga amb nanopartícules, tractament tèrmics, o qualsevol altre.
- Aprofundir en la resistència tèrmica del PLA.
- *Blends* amb polímers naturals, com l'almidó o la cel·lulosa.
- Estudiar amb més deteniment la biodegradabilitat dels *blends* de PLA.

2. Hipòtesi i objectius

L'objectiu principal d'aquest treball és entendre el comportament del TPLA aplicat a la impressió 3D, i optimitzar les seues propietats mecàniques. Per a això, es realitzarà un estudi de dos variables mitjançant un disseny d'experiments: el flux de material, i un tractament tèrmic.

Els objectius parcials són els següents:

- Caracteritzar el material mecànicament i tèrmica.
- Esbrinar la composició del TPLA comercial emprat.
- Optimitzar les condicions d'impressió seleccionades del TPLA (flux de material).
- Quantificar els efectes del tractament tèrmic en el comportament del material.
- Comparar el comportament mecànic amb altres materials típics en la impressió 3D.

La hipòtesi plantejada en aquest treball és que el TPLA pot ser un polímer que millore el comportament mecànic del PLA, de tal forma que siga aplicable en àmbits més exigents. Concretament, es defén que augmentaria la ductilitat, sent aixina un material més fiable.

2.1. Objectius de desenvolupament sostenible

Este treball contribuïx a varis dels objectius de desenvolupament sostenible de l'Organització de les Nacions Unides, que són part també de l'Agenda 2030 del Govern d'Espanya. En concret, són els següents:

- 9. Indústria, innovació e infraestructures: El TPLA és un nou bioplàstic que promou la investigació i la millora constant dels materials.
- 12. Producció i consum responsable: L'àcid polilàctic no es deriva de fonts no renovables, com el petroli, sinó que té un origen bio.
- 13. Acció per el clima; 14. Vida submarina; 15. Vida d'ecosistemes: L'àcid polilàctic és també biodegradable, contribuint a disminuir els residus plàstics que acaben a la natura, afectant a la flora i la fauna. A més, té una petjada de carboni inferior, ajudant també a reduir l'impacte de l'ésser humà en el canvi climàtic.

3. Metodologia

En aquest apartat, es farà una discussió dels mètodes emprats en totes les fases del treball.

3.1. Fabricació

Les provetes han sigut fabricades mitjançant la impressora 3D model S5 Pro Bundle de la marca Ultimaker (Utrecht, Països Baixos). El *hot end* (asseblatge de l'embocadura amb la resistència on s'extrudix el material) emprat ha sigut el model AA de 0'4 mm.



Il·lustració 6. Ultimaker S5 Pro Bundle (esquerra), Printcore AA 0'4 (dreta)

El material utilitzat ha sigut el Tough PLA color blanc i de 2'85 mm de diàmetre de la marca Sincova (Linares, Espanya), però fabricat per BASF Forward AM (Heidelberg, Alemanya). Per a les comparatives, s'ha emprat PLA natural de la mateixa companyia, i ABS i PETG de la marca Smart Materials (Jaén, Espanya).

Estudi, anàlisi i optimització de les condicions del procés d'impressió 3D amb Tough PLA (TPLA)

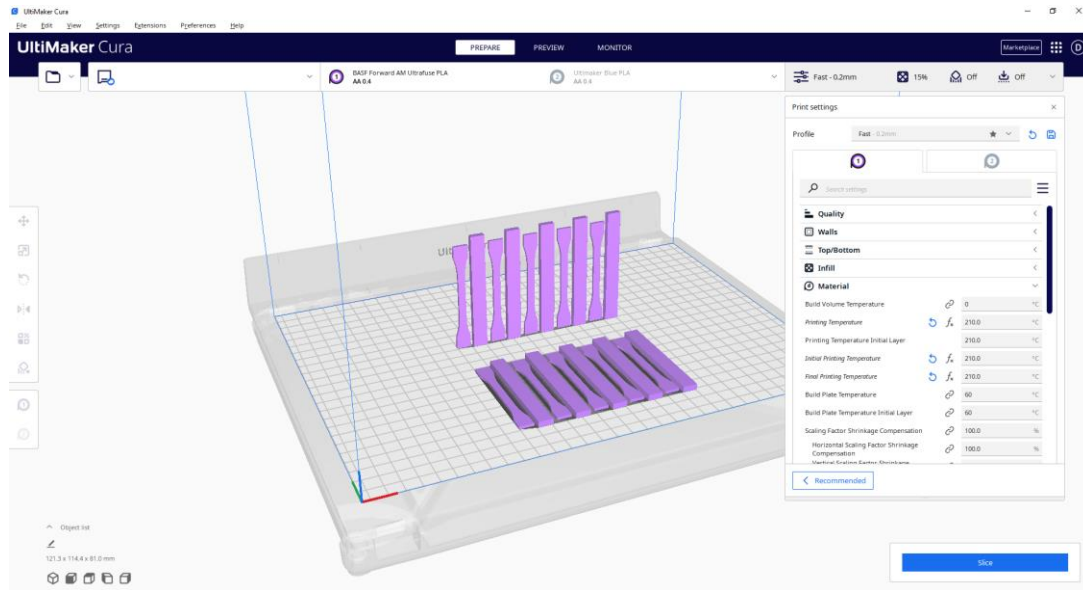


Il·lustració 7. Bobines de material emprats; PLA (esquerra) i TPLA (dreta)

El programa utilitzat per a realitzar el laminat de les peces és el Cura, versió 5.3.1, desenvolupat també per Ultimaker. Les condicions d'impressió estan arreplegades en següent taula:

Taula 1. Paràmetres d'impressió de les provetes

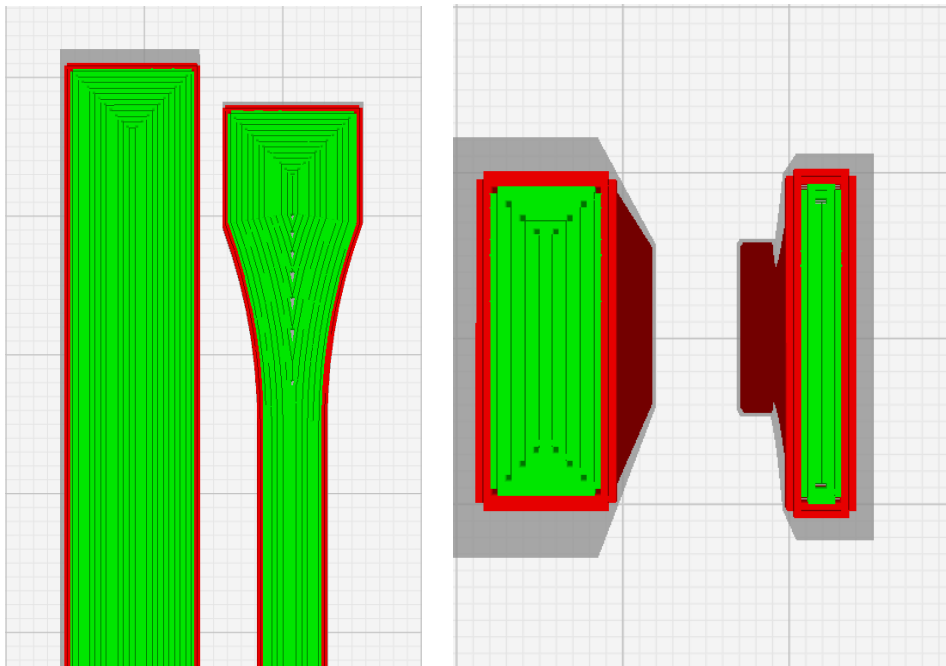
Paràmetre	Valor
Altura de capa	0,2 mm
Gruix de línia	0,4 mm
Temperatura d'impressió	210°C
Temperatura del llit	60°C
Nombre de línies de paret	> 15
Nombre de capes superiors i inferiors	0
Flux	100 - 105 - 110%



Il·lustració 8. Programa laminador Ultimaker Cura, versió 3.5.1.

Les dimensions de les provetes són les indicades per la norma UNE-EN ISO 20753; en concret, s'han utilitzat les provetes tipus A12 per a tracció, i les tipus B per a impacte Charpy.

Per la naturalesa ortotròpica de la impressió 3D, s'han fabricat les provetes amb direccions uniformes, a 0° i a 90° per a estudiar-les com si es tractara d'un material compost. Per això, no s'han utilitzat patrons de farciment.



Il·lustració 9. Detall de les línies de flux en les provetes longitudinals (esquerra) i transversals (dreta). Vista de secció.

Estudi, anàlisi i optimització de les condicions del procés d'impressió 3D amb Tough PLA (TPLA)

Abans de cada impressió, es va fer una calibració del flux de material per assegurar que, amb el 100%, s'aconsegueix una amplària de línia de 0'4 mm.



Il·lustració 10. Detall de la direcció de fabricació de les provetes: longitudinal (esquerra), i transversal (dreta)

3.2. Tractament tèrmic

Les provetes es van col·locar sobre una safata de forma horitzontal, per evitar que degut al reblaniment pogueren deformar-se. Alineant-se amb altres referències [44], [45], el tractament fet va ser de 6 hores a 90°C, precalfant l'estufa abans d'introduir les provetes. Posteriorment, el refredament es va fer a temperatura ambient, i es van deixar condicionar-se durant 24 hores. L'estufa emprada en el tractament tèrmic ha sigut la Digitheat 2001242 de la marca J. P. Selecta (Barcelona, Espanya).



Il·lustració 11. Estufa Digitheat 2001242

3.3. Tècniques de caracterització

En aquest treball s'han fet les tècniques de tracció, impacte, DSC i FTIR.

3.3.1. Tracció

L'assaig de tracció s'ha fet segons la normativa UNE-EN ISO 527, amb la màquina ELIB 30 de Ibertest (Madrid, Espanya). Els assajos es van fer a 10 mm/s i a temperatura ambient.



Il·lustració 12. Màquina de tracció

3.3.2. Impacte

Per a l'assaig d'impacte Charpy s'ha seguit la normativa UNE-EN ISO 179. La màquina emprada és model de Metrotec (Sant Sebastià, Espanya). El pèndul usat és de 6 J, i a les mostres no se les ha fet entalla.



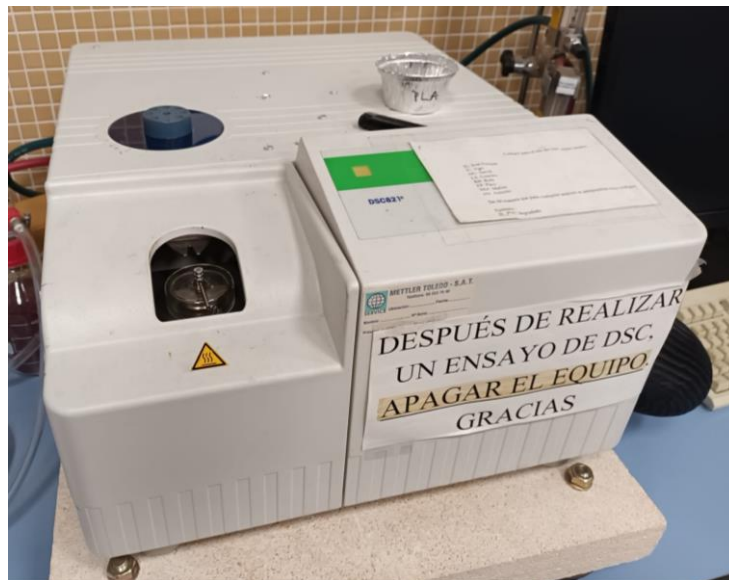
Il·lustració 13. Màquina d'assaig Charpy de Metrotec

3.3.3. DSC

La tècnica de calorimetria diferencial s'ha fet sota la norma UNE-EN ISO 11357, amb la màquina model 821e de la marca Mettler Toledo (Greifensee, Suïssa). Les condicions d'assaig foren les següents:

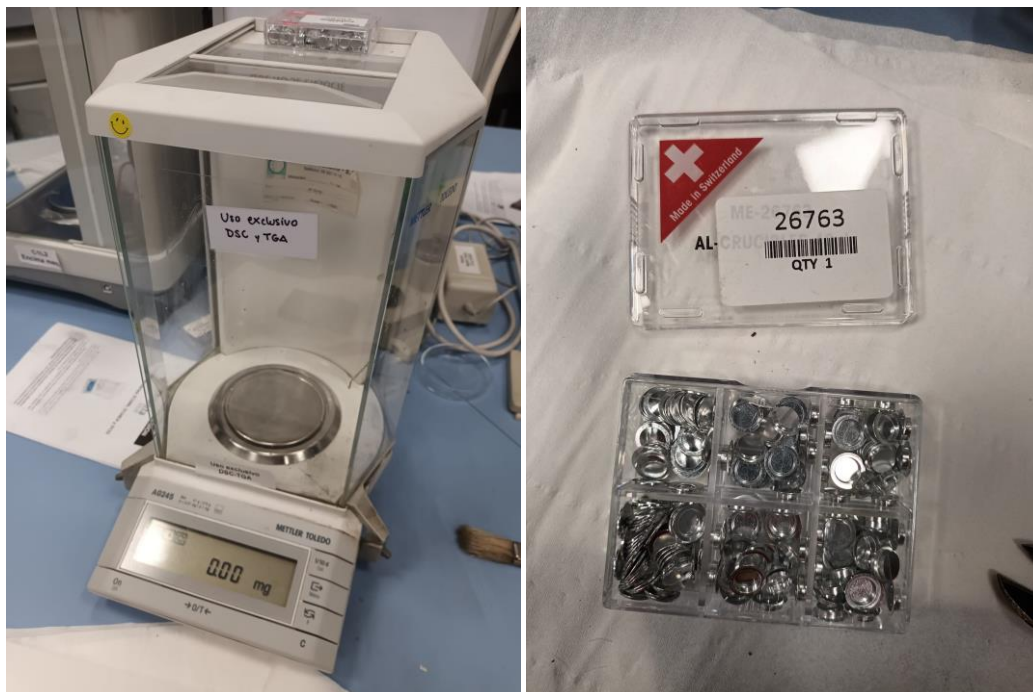
Taula 2. Condicions d'assaig del DSC

Fases		Velocitat de calfament/refredament
Inici	Final	
25°C	250°C	5°C/min
250°C	25°C	
25°C	250°C	
250°C	25°C	



Il·lustració 14. DSC 821e de Mettler Toledo

Per a realitzar el pesat de les mostres de DSC, s'ha emprat una balança de la marca Mettler Toledo, model AG245, amb precisió de centèsimes de mil·ligram. Els cresols emprats són d'alumini, i també de la marca Mettler Toledo, concretament la referència 26763.



Il·lustració 15. Balança model AG245 (Esquerra) i cresols per a DSC (dreta)

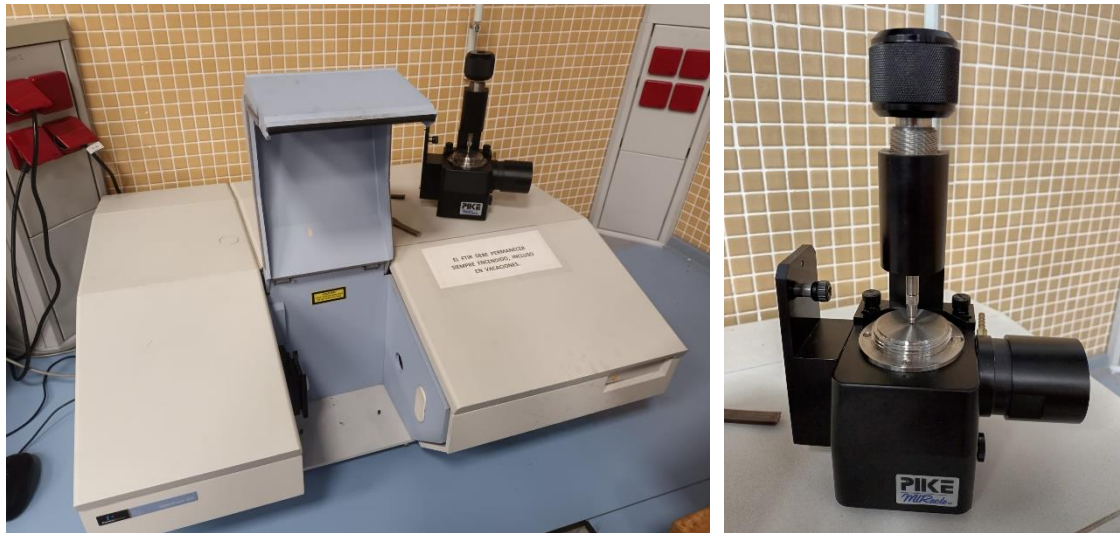
3.3.4. FTIR

En el cas de la espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier, s'ha emprat la màquina Spectrum BX de PerkinElmer (Waltham, Massachusetts, EE. UU.), amb l'aparell ATR per a poder fer l'experiment a partir de les pròpies mostres d'impacte en mode de reflectància.

Taula 3. Condicions d'assaig de l'FTIR

Paràmetre	Valor
Rang del nombre d'ona	4000 cm^{-1} – 600 cm^{-1}
Nombre d'escanejos	10
Resolució	4 cm^{-1}
Mode	Reflectància (ATR)

Estudi, anàlisi i optimització de les condicions del procés d'impressió 3D amb Tough PLA (TPLA)



Il·lustració 16. Màquina d'assaig FTIR Spectrum BX (esquerra), i detall del dispositiu per a reflectància ATR (dreta)

3.4. Disseny d'experiments

Per tal de fer una anàlisi estadística dels resultats obtinguts, s'ha fet un disseny d'experiments (DOE) per a les dades obtingudes dels assajos de tracció i d'impacte. Per a tal fi, s'ha utilitzat el programa Design-Expert.

El tipus de DOE emprat ha sigut un disseny factorial multinivell. Concretament, s'han estudiat dos factors: flux de material, i tractament tèrmic. El primer té tres nivells (100%, 105%, i 110%), i el segon només en té dos (amb tractament o sense).

Els paràmetres d'eixida són els següents: resistència màxima (MPa), mòdul elàstic (MPa), deformació a la resistència màxima (%), i resistència a l'impacte Charpy (kJ/m²). A més, cada paràmetre s'ha estudiat per a la direcció longitudinal de les fibres i per a la transversal; en total, són huit paràmetres d'eixida.

Això dona un total de sis punts d'estudi, i tenint en compte que s'han fet cinc repeticions per a cada punt, i que per obtenir els resultats es requereix de quatre provetes (tracció i impacte en les dos direccions), fan un total de 120 experiments.

Taula 4. Punts d'estudi del projecte

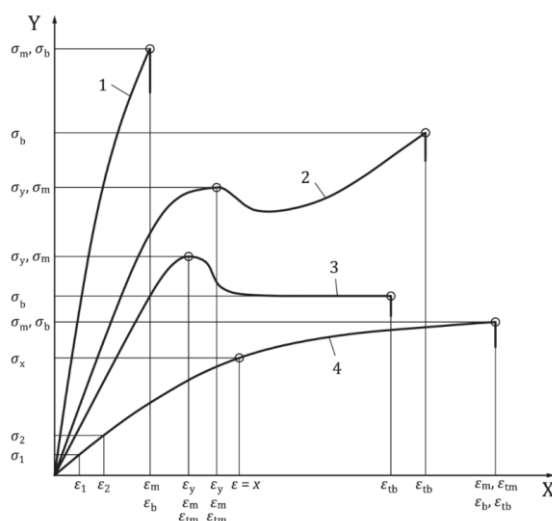
Punt d'estudi	Flux (%)	Tractament tèrmic
A	100	No
B	105	
C	110	
AT	100	Sí
BT	105	
CT	110	

4. Resultats i discussió

4.1. Resultats dels assajos

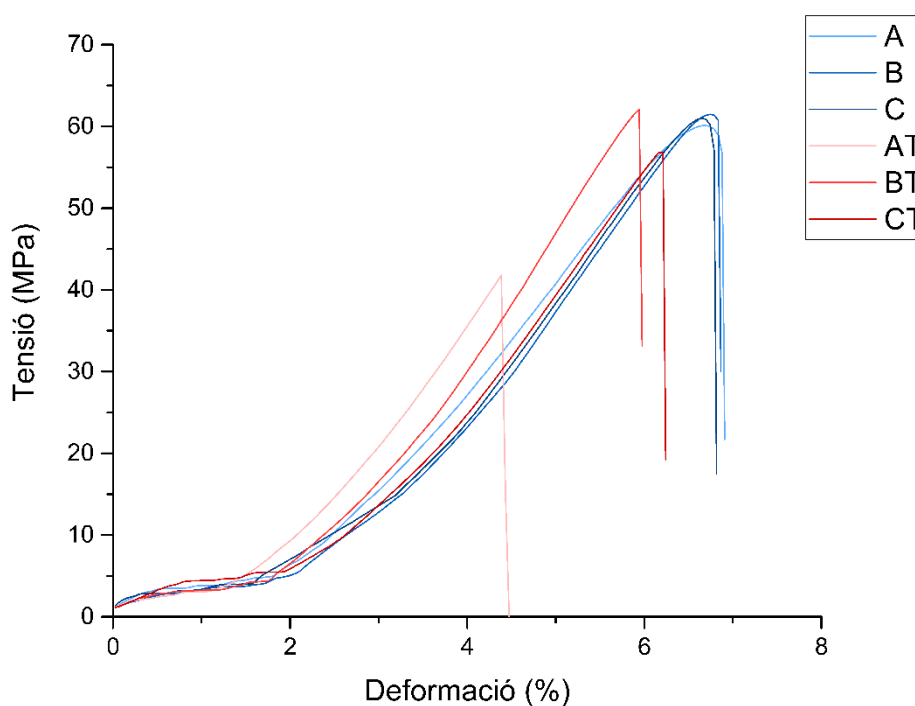
4.1.1. Tracció

El TPLA en impressió 3D ha mostrat tindre un comportament fràgil; dins de la normativa UNE de tracció, entra dins de la primera classificació, on la resistència màxima coincideix amb la resistència a la ruptura.



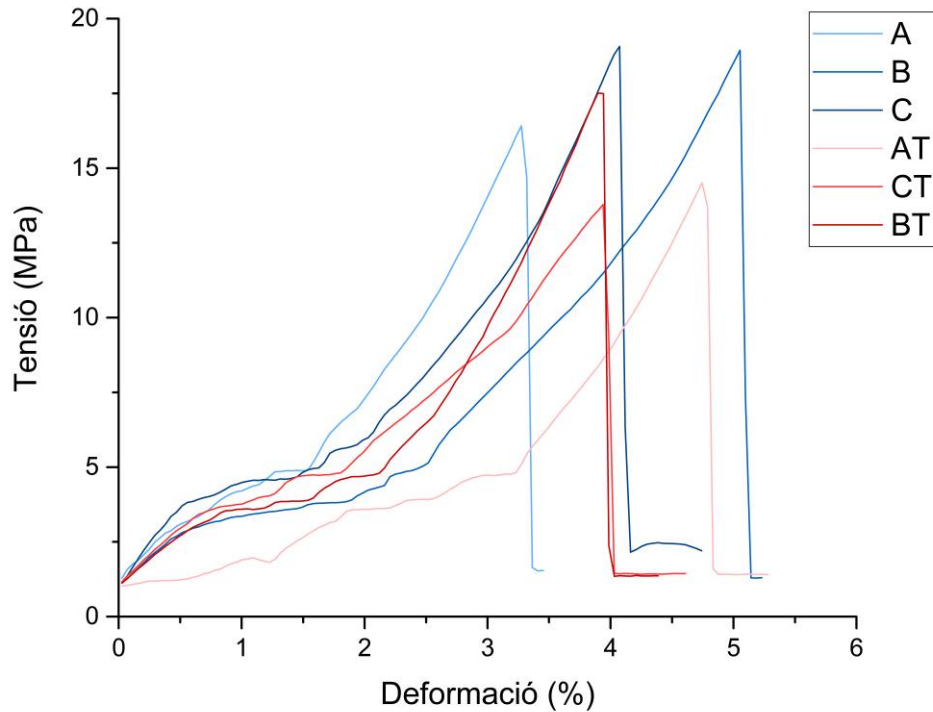
Il·lustració 17. Classificació dels materials polimèrics segons el comportament a tracció. Font: AENOR

En les següents il·lustracions, es pot veure una representació del gràfic de tensió-deformació de les mostres més representatives de cada punt d'estudi.



Il·lustració 18. Gràfica tensió-deformació dels punts d'estudi per al cas longitudinal

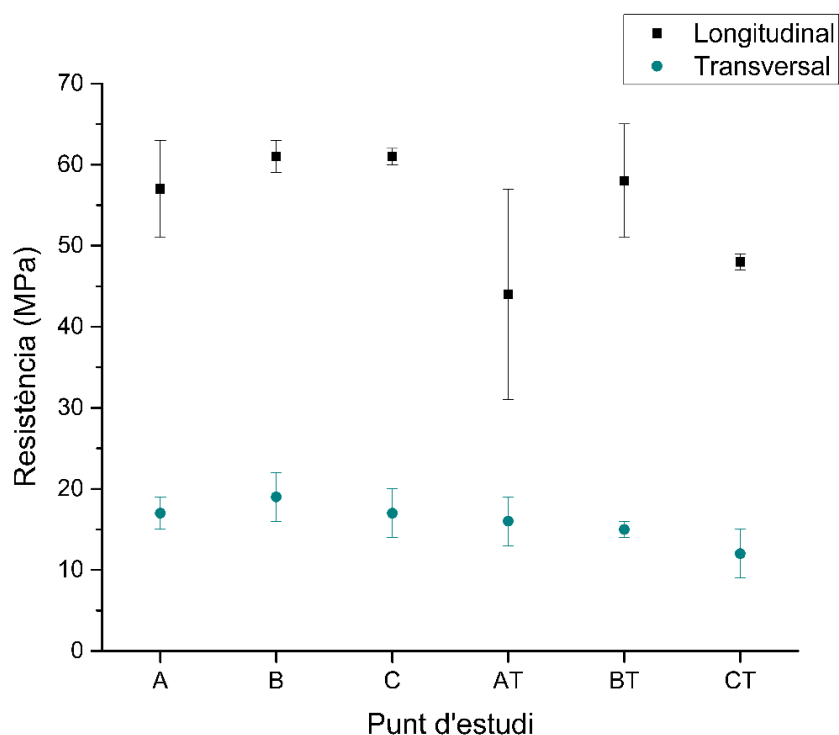
En el cas longitudinal, les mostres sense tractament tèrmic mostren un comportament prou similar, amb deformacions i tensions similars entre sí, mentre que les mostres amb tractament es tornen molt variables.



Il·lustració 19. Gràfica tensió-deformació dels punts d'estudi per al cas transversal

En el cas transversal, les variacions són molt més notables, sense arribar a veure's una tendència clara. Per suposat, la deformació i la resistència baixa en comparació amb el cas longitudinal.

Resistència



Il·lustració 20. Resultats de resistència del TPLA

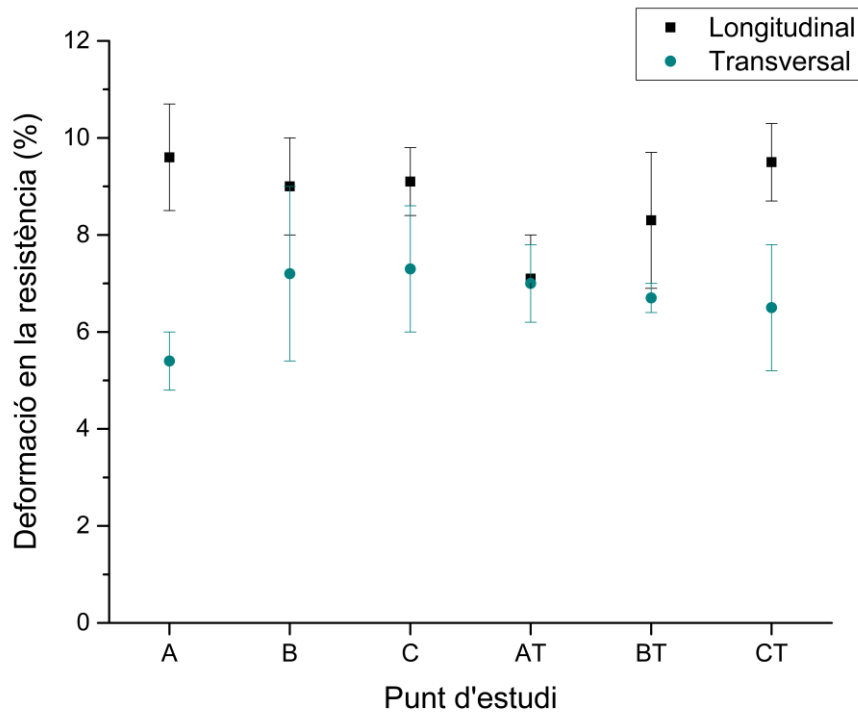
Els resultats de tracció mostren clarament com en la direcció longitudinal la resistència és molt superior al cas de la direcció transversal. Això es deu a que la fractura, en el cas longitudinal, ha provocar-se dins de les fibres generades del material; en el cas transversal, la fractura és entre capes, que no arriben a adherir-se tan bé com per a considerar-se un material continu.

La resistència longitudinal varia entre els 40 i els 60 MPa, mentre que la transversal oscil·la entre els 10 i els 20 MPa. Crida prou l'atenció el fet que en el cas longitudinal, la dispersió varia molt: des dels punts d'estudi C i CT, que mostren una desviació de menys de 5 MPa, fins al cas AT, que té una desviació de quasi 30 MPa. Això es pot deure al fet que un major flux de material pot evitar la generació de buits i altres falles, facilitant la producció d'una peça més homogènia i fiable. En qualsevol cas, la dispersió es redueix a mesura que augmenta el flux de material.

Taula 5. Resultats de la resistència a tracció

Punt d'estudi	σ_{m1} (MPa)	σ_{m2} (MPa)
A	57 ± 6	17 ± 2
B	61 ± 2	19 ± 3
C	61 ± 1	17 ± 3
AT	44 ± 13	16 ± 3
BT	58 ± 7	15 ± 1
CT	48 ± 1	12 ± 3

Deformació



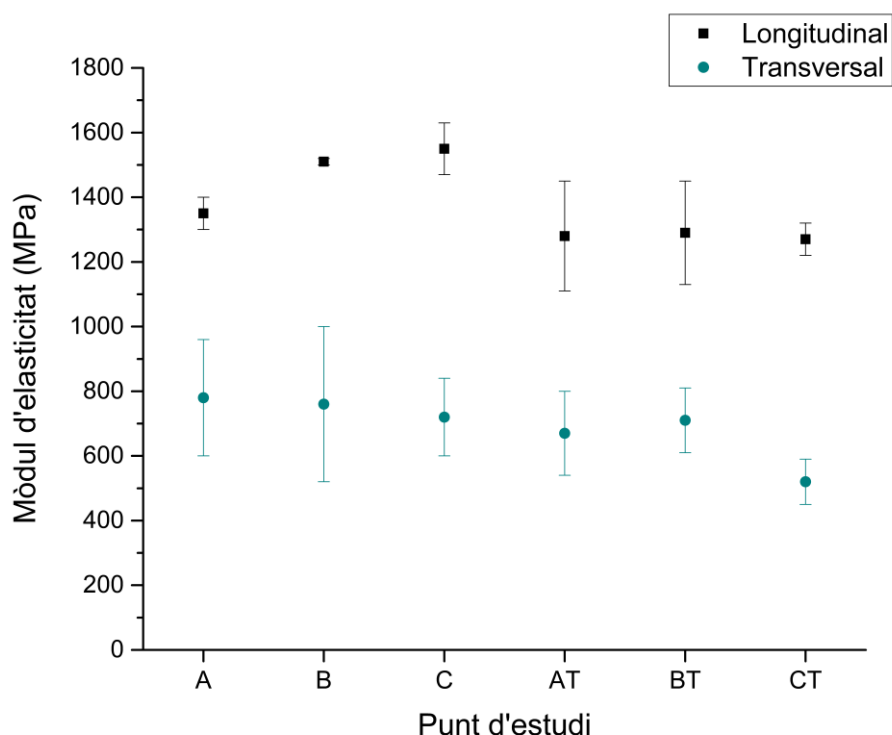
Il·lustració 21. Resultats de deformació en la resistència del TPLA

La deformació en la resistència també mostra valors més alts per al cas longitudinal, però no amb la mateixa diferència; en la direcció longitudinal, es varia entre el 7% i el 10%, mentre que transversalment el rang és des del 5% al 7%. La desviació és prou similar en tots els casos.

Taula 6. Resultats de la deformació en la resistència

Punt d'estudi	ϵ_{m1} (%)	ϵ_{m2} (%)
A	9,6 ± 1,1	5,4 ± 0,6
B	9,0 ± 1,0	7,2 ± 1,8
C	9,1 ± 0,7	7,3 ± 1,3
AT	7,1 ± 0,9	7,0 ± 0,8
BT	8,3 ± 1,4	6,7 ± 0,3
CT	9,5 ± 0,8	6,5 ± 1,3

Mòdul d'elasticitat



Il·lustració 22. Resultats del mòdul d'elasticitat del TPLA

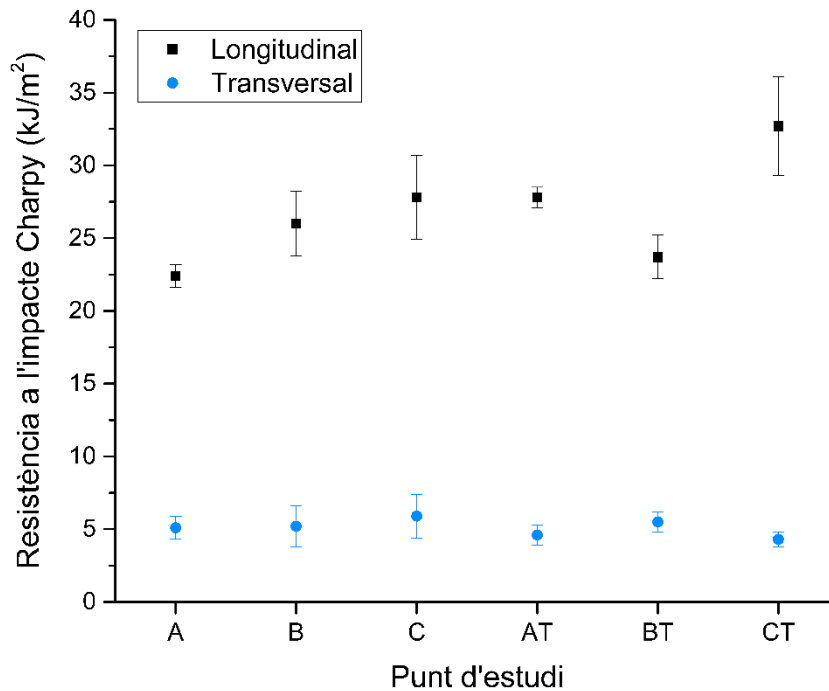
En el cas del mòdul d'elasticitat, les diferències tornen a ser més paregudes al cas de la resistència. Mentre que el cas longitudinal varia entre 1300 i 1600 MPa, el transversal ho fa des dels 600 fins als 800 MPa. En general, també es pot parlar d'unes desviacions similars, tot i que en el cas longitudinal, el punt B es mostra particularment poc variable.

Taula 7. Resultats del mòdul d'elasticitat

Punt d'estudi	E ₁ (MPa)	E ₂ (MPa)
A	1350 ± 50	780 ± 180
B	1510 ± 10	760 ± 240
C	1550 ± 80	720 ± 120
AT	1280 ± 170	670 ± 130
BT	1290 ± 160	710 ± 100
CT	1270 ± 50	520 ± 70

De forma general, els resultats de tracció són difícils d'entendre, ja que mostren tendències contradictòries en algun cas. Per fer visible d'una forma estadística la influència dels diversos paràmetres, és convenient recórrer al disseny d'experiments.

4.1.2. Impacte Charpy



Il·lustració 23. Resultats de la resistència a l'impacte Charpy del TPLA

Pel que fa a la resistència a l'impacte Charpy, continua la tendència esperada de que longitudinalment es mostren millors valors, en un rang des dels 22 kJ/m² fins als 35 kJ/m²; transversalment, el valor de resiliència sembla constant entre tots els punts d'estudi, proper sempre als 5 kJ/m².

Taula 8. Resultats de la resistència a l'impacte Charpy

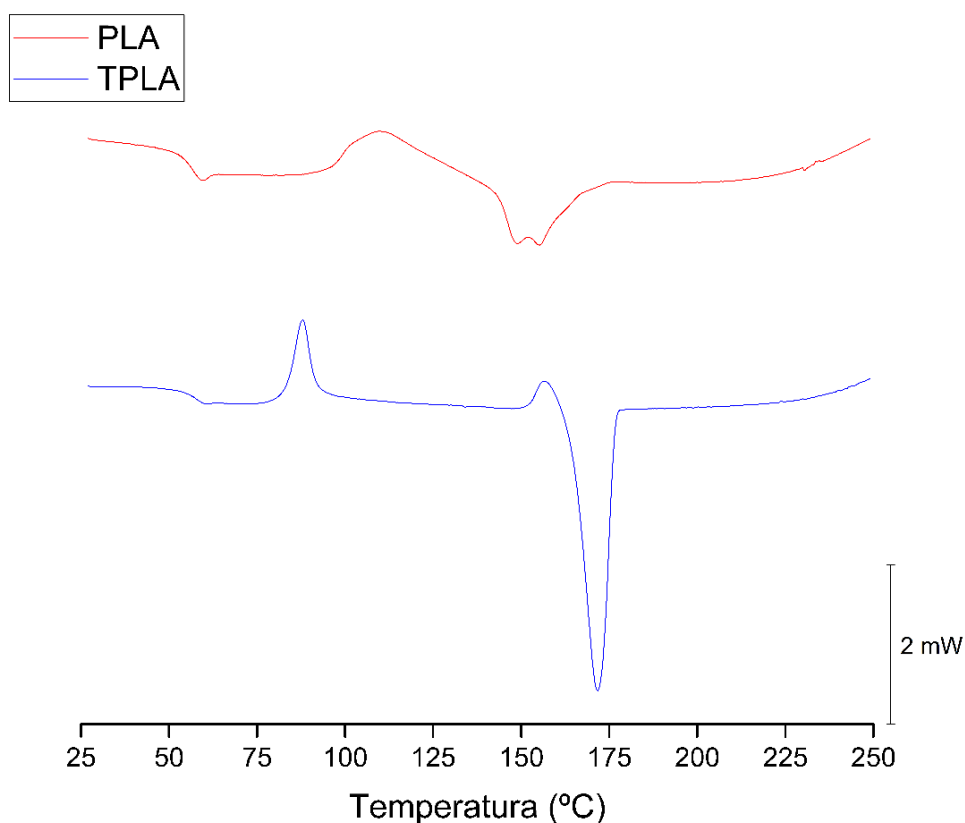
Punt d'estudi	a_{cU1} (kJ/m ²)	a_{cU2} (kJ/m ²)
A	22,4 ± 0,8	5,1 ± 0,8
B	26,0 ± 2,2	5,2 ± 1,4
C	27,8 ± 2,9	5,9 ± 1,5
AT	27,8 ± 0,7	4,6 ± 0,7
BT	23,7 ± 1,5	5,5 ± 0,7
CT	32,7 ± 3,4	4,3 ± 0,5

Com en el cas de l'assaig de tracció, es convenient traure conclusions a partir de la anàlisi estadística que ofereix un disseny d'experiments.

4.1.3. DSC

En aquesta tècnica, s'ha fet una comparativa del TPLA amb la seua versió estàndard de PLA. L'objectiu és identificar canvis en les diferents temperatures de transició, aixina com determinar quin és el grau de cristal·linitat de l'un i l'altre, per tal d'entendre millor les diferències de propietats, i de fer una primera aproximació per esbrinar quina podria ser la composició del TPLA.

L'assaig de DSC mostra dos materials amb transicions prou diferents. Per una part, les temperatures de cristal·lització i de fusió són diferents, i mentre que en el cas del TPLA estan ben definides, amb un rang molt concret, el PLA mostra un rang de temperatures més alt, arribant a solapar-se la cristal·lització amb la fusió. A més, mostra dos pics diferenciats en este últim, cosa que indica, o bé una diferència clara entre longituds de cadena de PLA, o bé una doble estructura cristal·lina, havent un espai entre mig responsable de formar eixa geometria en ve doble. La temperatura de transició vítria sí es mostra constant, entre els 55 i els 60 °C.



Il·lustració 24. Assaig de DSC per al TPLA i el PLA

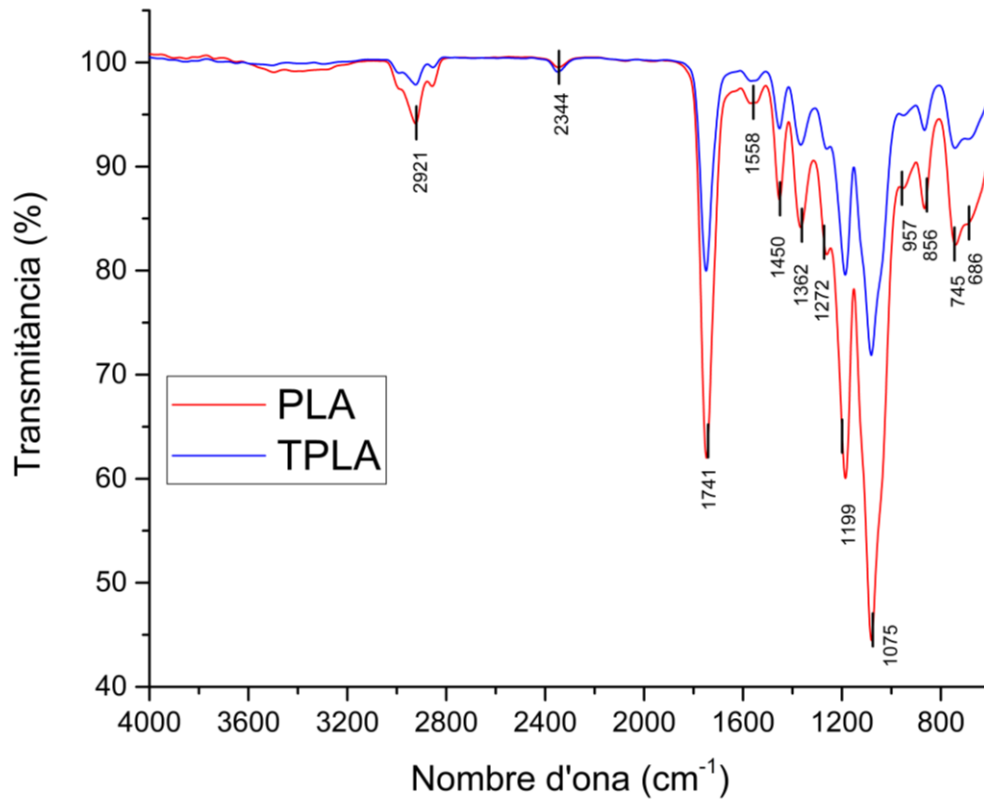
Taula 9. Resultats de l'assaig de DSC per al TPLA i el PLA

Paràmetres		TPLA	PLA
T _g (°C)	Inici	55	53
	Final	60	59
T _c (°C)	Inici	83	95
	Pic	88	110
	Final	92	131
T _r (°C)	Inici	152	-
	Pic	157	
	Final	161	
T _m (°C)	Inici	165	143
	Pic 1	172	148
	Pic 2	-	155
	Final	177	168
Cristal·linitat		32,5%	1,7%

En el cas del TPLA, crida l'atenció un segon pic de recristal·lització just abans de la fusió. Això s'explica pel fet que el PLA pot mostrar diferents tipus de cristal·litzacions, de forma que el TPLA mostra una transició a una altra estructura cristal·lina just abans de la seua fusió. Concretament, el primer pic correspon a un pas a una estructura α' (alfa distorsionada), mentre que el segon pic es relaciona amb el pas a l'estructura α [46]–[49]. Les dos estructures són prou similars, però la α' té uns paràmetres de cel·la lleugerament més grans.

No obstant, açò no explica les diferències amb el PLA normal. L'explicació per la que s'advoca és que el TPLA conté agents nucleants per facilitar la cristal·linitat, i aixina millorar les propietats mecàniques [50]–[52]. Tenint en compte l'estructura amorfa del PLA estàndard, possiblement es tracte d'un PLLA amb impureses de PDLA, és a dir, un *blend*; d'esta forma, la introducció d'aquestos agents podrien ser responsables d'un augment de la facilitat per generar estructures cristal·lines, i aixina simular una espècie de PLLA, en tant que pot arribar a percentatges de cristal·linitat més alts.

4.1.4. FTIR



Il·lustració 25. Resultats de l'assaig FTIR del PLA i del TPLA

Pel que fa a l'anàlisi amb la tècnica FTIR, no s'arriben a notar diferències notables entre ambdós materials. Malgrat algunes diferències en les intensitats dels pics de transmittància, que es deuen amb gran probabilitat a problemes de calibració i/o a falles experimentals, la situació és igual en els dos casos, sense poder diferenciar cap altre pic que indique la presència d'un material diferent. A continuació es mostra un resum dels grups i del mode de vibració corresponent a cada nombre d'ona obtingut [53].

Taula 10. Pics obtinguts de l'assaig d'FTIR

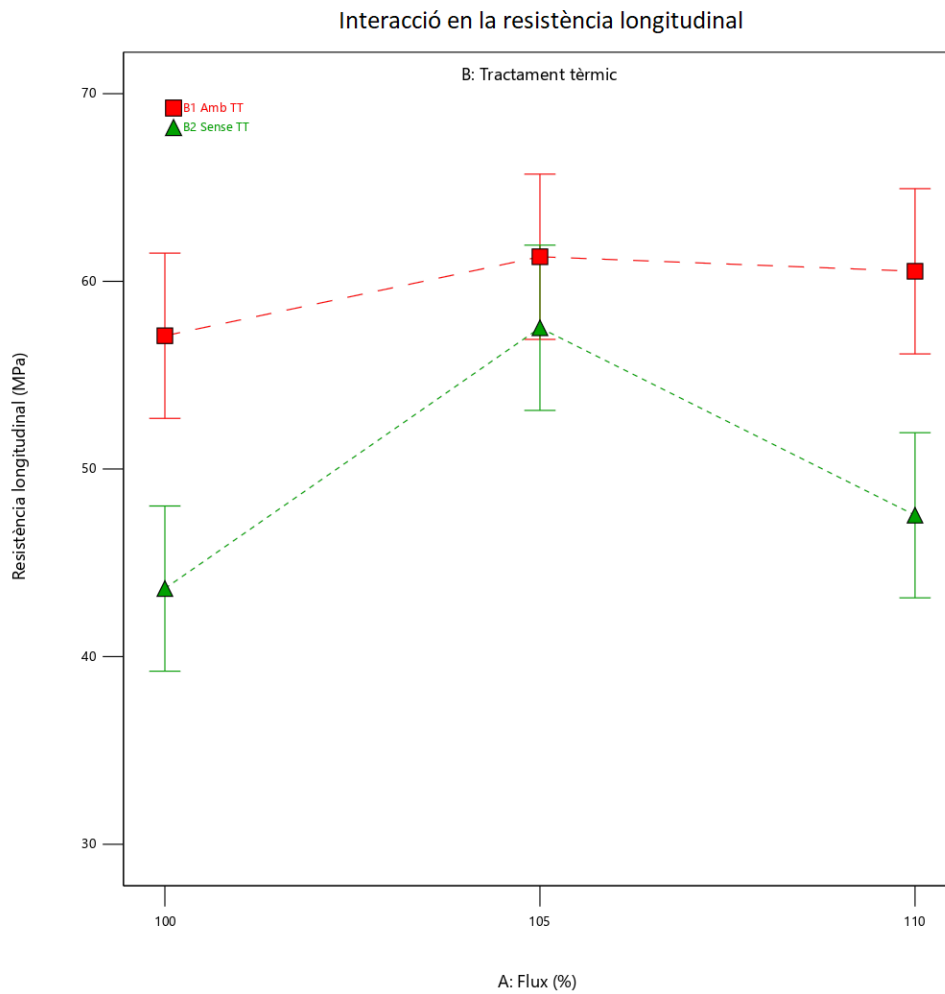
Nombre d'ona	Grup corresponent	Mode de vibració
2921	C-H	Tensió
2344*	O=C=O	Tensió
1741	C=O	Tensió
1558	C=C	Tensió
1450	C-H	Flexió
1362		
1272	C-O	Tensió
1199		
1075		
957	C=C	Flexió
856		
745		
686		

El pic de 2344 correspon a soroll de fons provocat pel diòxid de carboni present a l'aire, que no s'haja pogut eliminar correctament de la senyal, cosa que explicaria el fet que siga el pic de més baixa intensitat.

La resta de pics corresponen a valors usuals del PLA [54], sense que aparega cap altre que pugui fer pensar de la existència d'un compost diferent en quantitats considerables; per poder esbrinar açò, seria convenient realitzar anàlisis amb millor precisió, o emprar altres tècniques que complementen la d'FTIR.

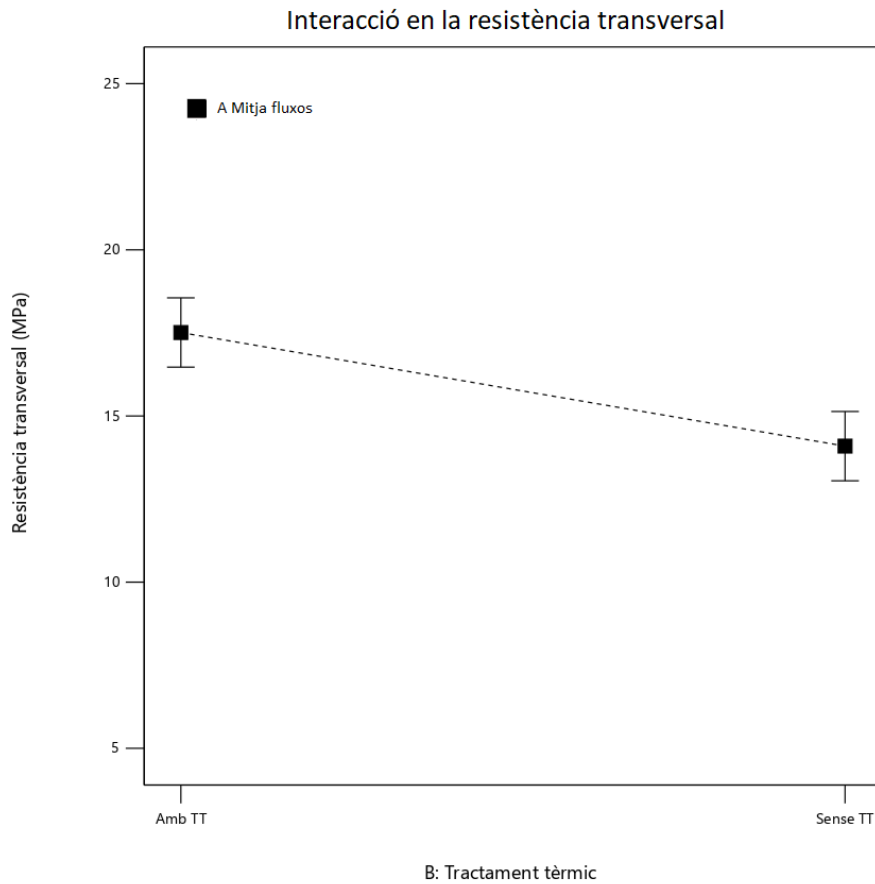
4.2. Disseny d'experiments

Resistència



Il·lustració 26. Interacció en la resistència longitudinal

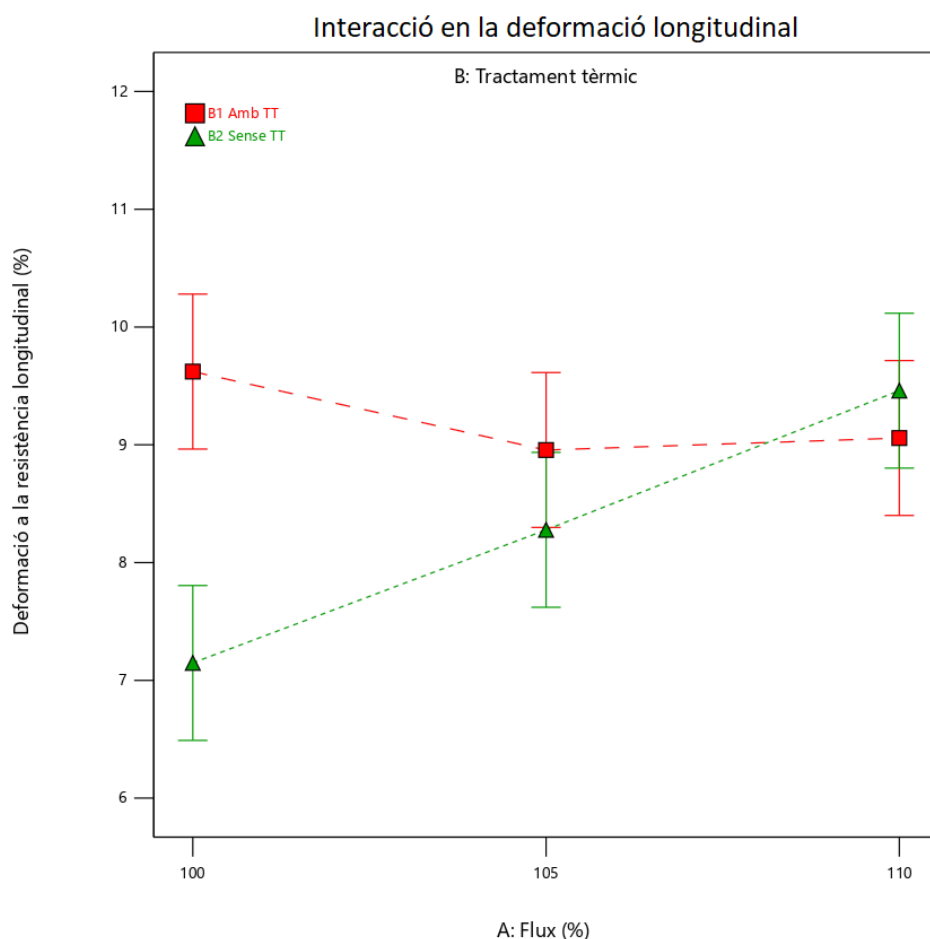
La resistència longitudinal millora amb el tractament tèrmic, però el flux té un impacte que dona un màxim per al 105%. D'esta forma, el tractament millora les propietats sobre tot per al 100% i el 110%, on el salt està sobre els 10 MPa, un 20% més, però per al cas intermedi, la millora només és d'uns 5 MPa, és a dir, un 10% més.



Il·lustració 27. Interacció en la resistència transversal

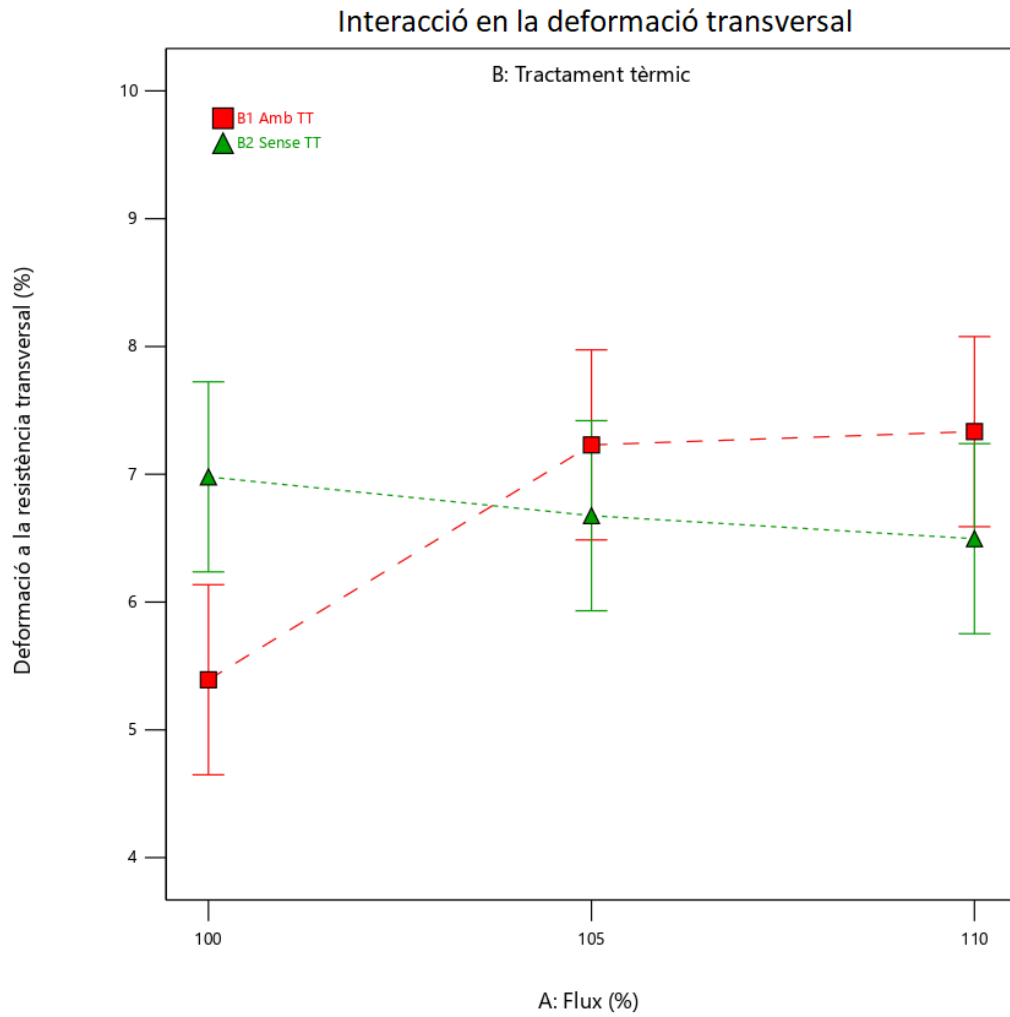
Pel que fa a la resistència transversal, la diferència de fluxos no provoca diferències notables, mentre que el tractament tèrmic sí que mostra una millora de quasi 3 MPa (+15%). Això es pot deure a que durant la impressió, la capa depositada no arriba a calfar la capa inferior, de forma que no es produïx una bona unió entre ambdues; amb el tractament, es permet que el polímer pugui formar una adhesió un poc millor entre capes; no obstant això, la deficiència continua sent evident.

Deformació



Il·lustració 28. Interacció en la deformació longitudinal

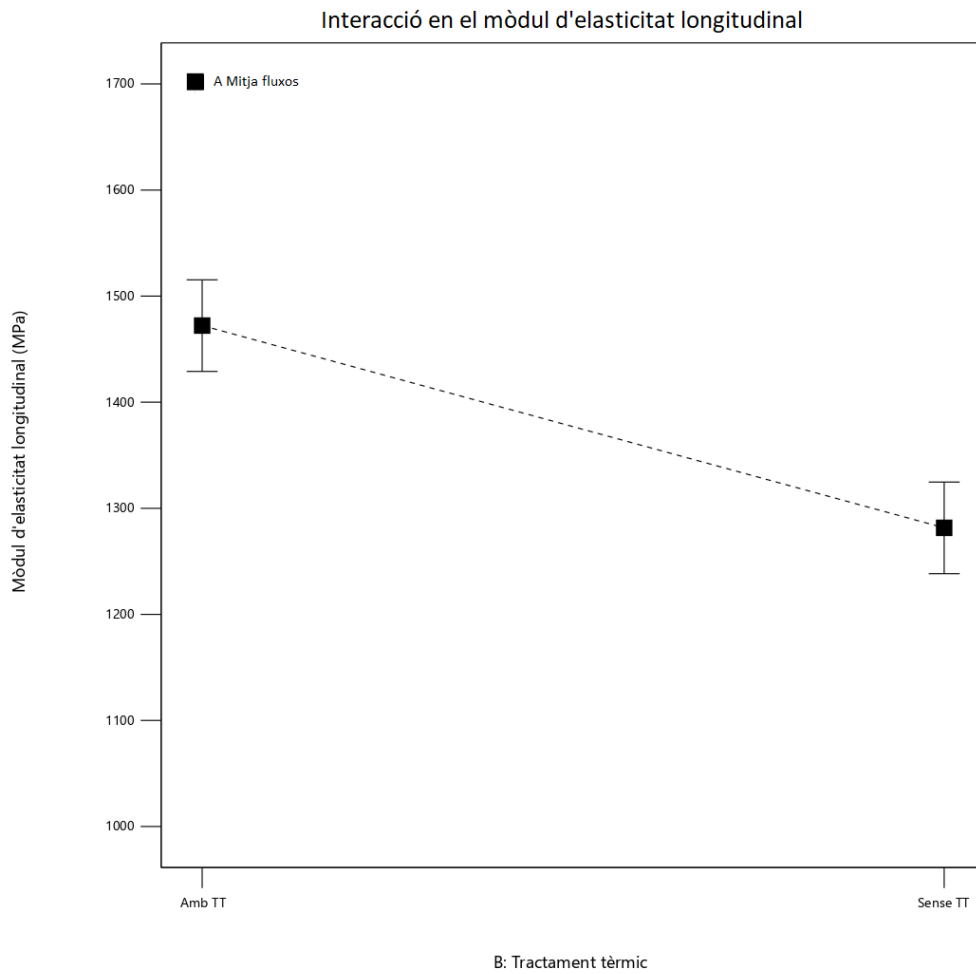
Pel que fa a la deformació a la resistència, en el cas longitudinal, el tractament tèrmic l'augmenta en quasi un 3% per al 100% de flux, un 1% per al 105%, i el rebaixa un 0'5% per al 110%. Mentre que sense tractament, a més flux també augmenta la deformació màxima, amb tractament disminueix. Este comportament podria explicar-se mitjançant el fet que durant el refredament després del tractament tèrmic, s'han pogut generar tensions residuals que estiguen afectant al resultat.



Il·lustració 29. Interacció en la deformació transversal

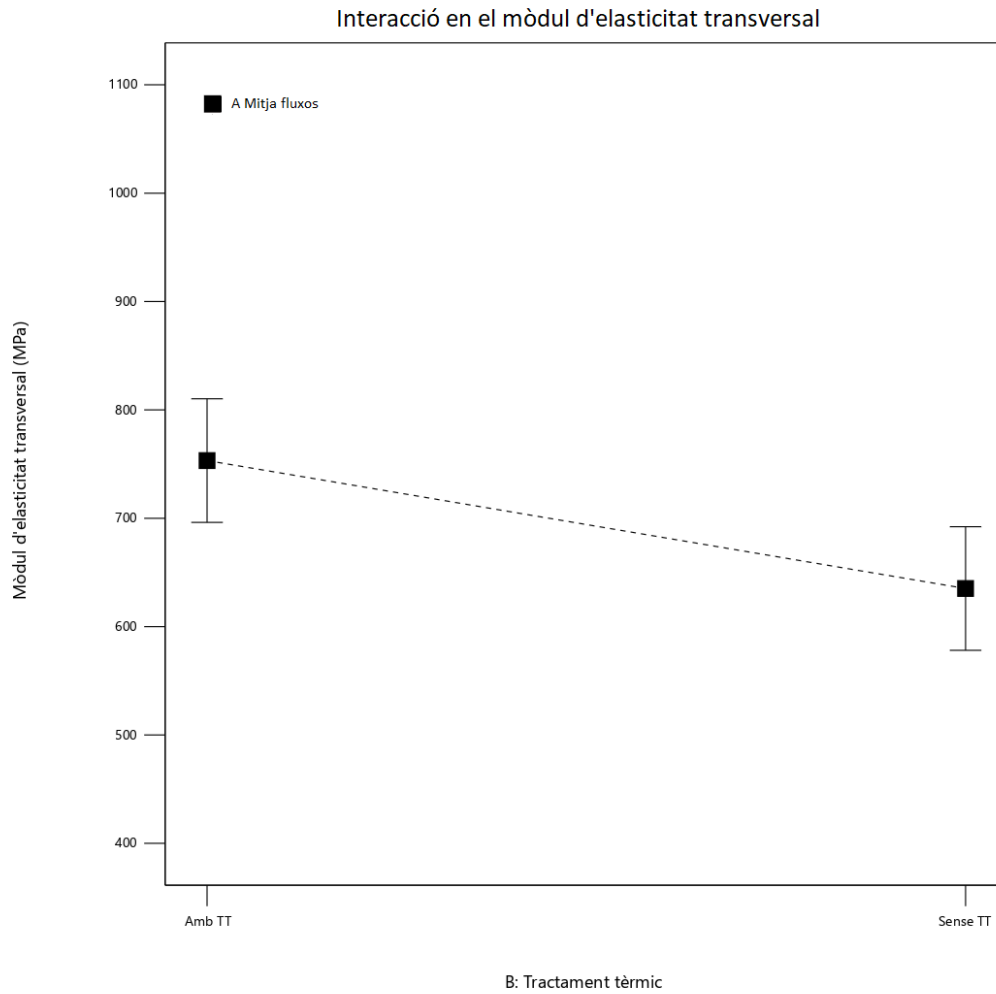
En el cas transversal, el comportament torna a ser contradictori. El tractament tèmic millora la deformació en el cas del 105% i del 110%, però l'empitjora en el cas del 100%. De nou, pot tractar-se d'un problema de tensions residuals que poden estar falsejant els resultats.

Mòdul d'elasticitat



Il·lustració 30. Interacció en el mòdul d'elasticitat longitudinal

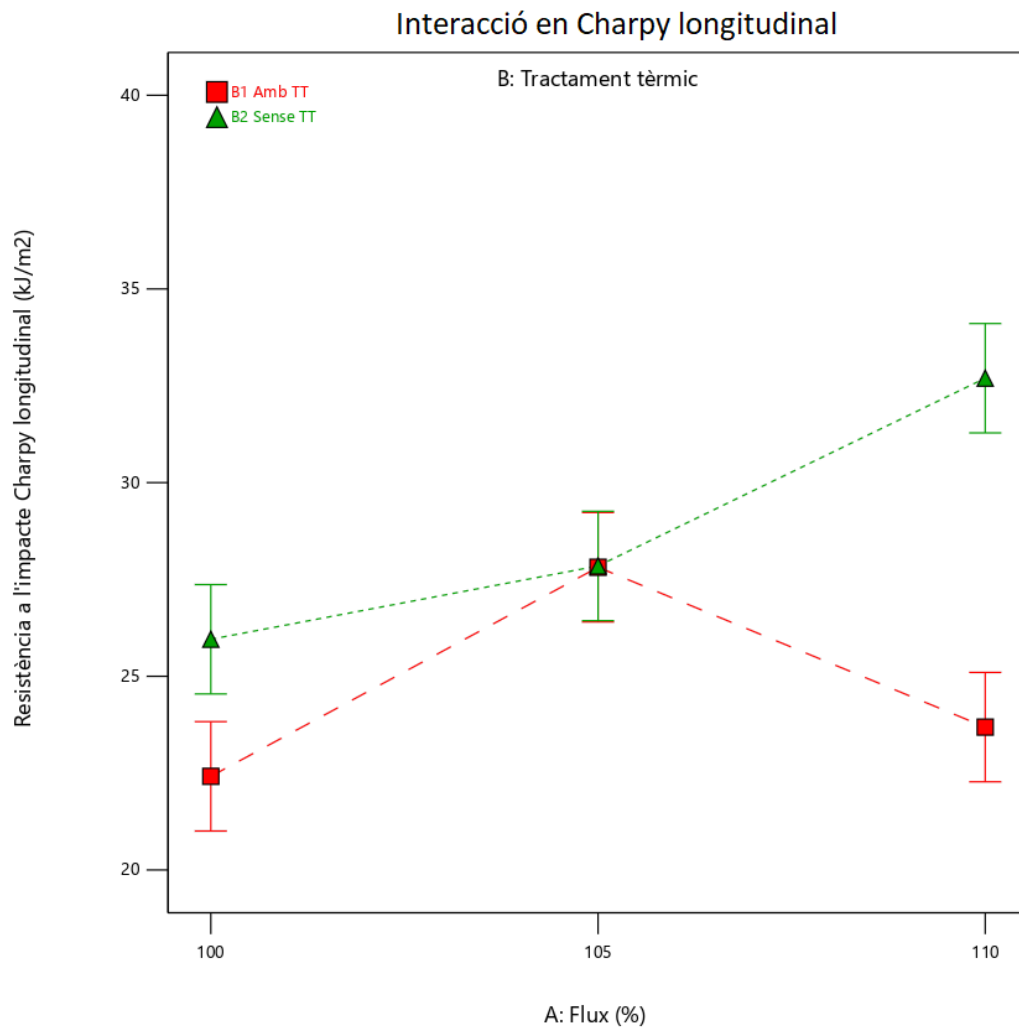
El mòdul d'elasticitat en la direcció longitudinal no es veu afectat per el flux de material, com cabria esperar; el tractament tèrmic, en canvi, sí que provoca un augment de vora uns 150 MPa, entre un 10% i un 15% més.



Il·lustració 31. Interacció en el mòdul d'elasticitat transversal

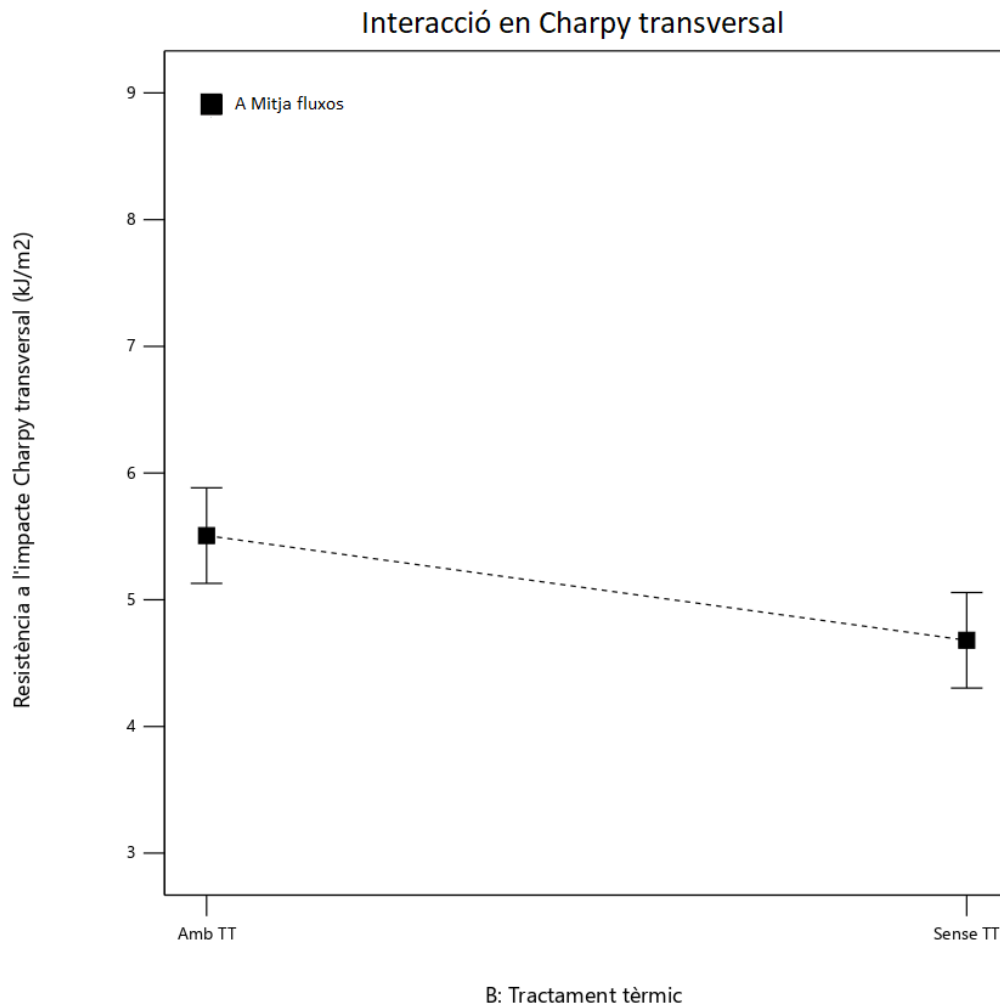
De forma similar, en la direcció transversal, el mòdul d'elasticitat millora amb el tractament tèrmic, encara que només uns 50 MPa en aquest cas (+7%). De nou, el flux de material no té cap efecte en el mòdul.

Impacte Charpy



Il·lustració 32. Interacció en Charpy longitudinal

En el cas de la resistència a impacte en la direcció longitudinal, ambdós factors tenen influència, amb una interacció forta entre ells. Per una part, amb tractament tèrmic s'obté un màxim de resiliència per al 105% de flux; per altra, sense tractament tèrmic, la resiliència augmenta a major flux.



Il·lustració 33. Interacció en Charpy transversal

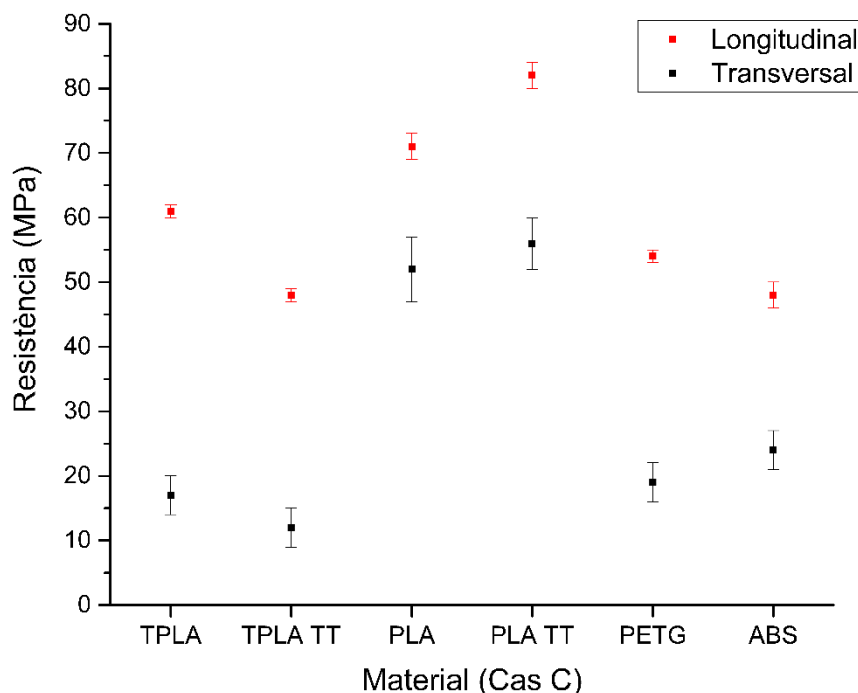
En el cas de la resiliència transversal, només el tractament tèrmic mostra tindre un impacte en la propietat, millorant-la en un 10% aproximadament. Aquest resultat es coherent amb l'obtingut per a la resistència a tracció longitudinal, i s'explica de la mateixa forma: el tractament tèrmic permet una lleugera millora en la adhesió de les capes.

4.3. Comparativa entre diferents materials d'impressió 3D

En aquest apartat, es va a comparar el TPLA, en termes de propietats mecàniques, amb tres dels polímers més emprats en impressió 3D: el PLA estàndard, el PETG, i l'ABS. Per a tal fi, s'han fet provetes per al punt d'estudi C (110%), i només s'ha aplicat un tractament tèrmic al de PLA estàndard, igual que el fet al TPLA.

4.3.1. Tracció

Resistència



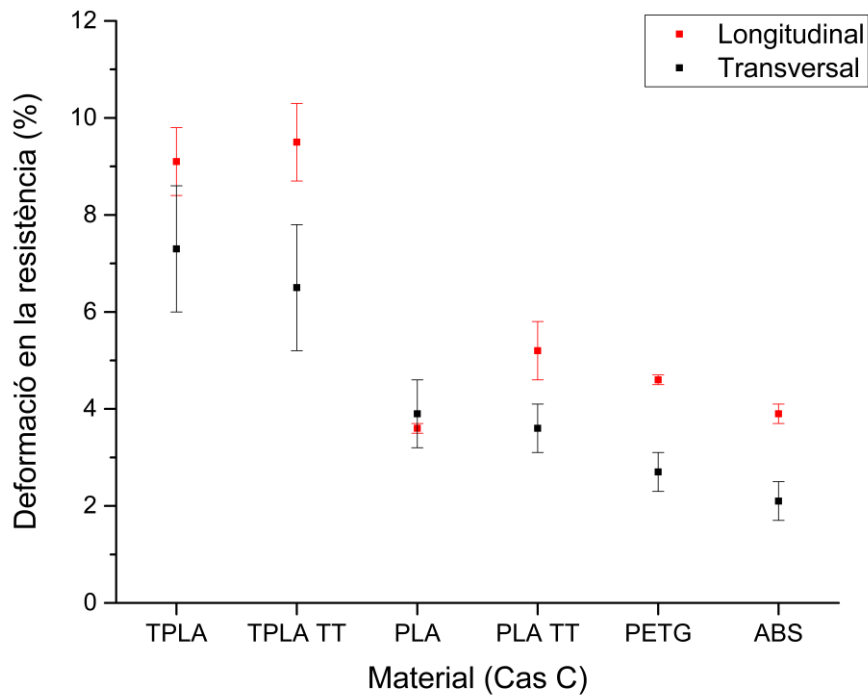
Il·lustració 34. Comparativa de la resistència màxima de diversos materials en impressió 3D

Taula 11. Resultats de la comparació a resistència

Material	σ_{m1} (MPa)	σ_{m2} (MPa)
TPLA	61 ± 1	17 ± 3
TPLA TT	48 ± 1	12 ± 3
PLA	71 ± 2	52 ± 5
TPLA TT	82 ± 2	56 ± 4
PETG	54 ± 1	19 ± 3
ABS	48 ± 2	24 ± 3

Comparant els diversos materials, es pot veure com el PLA estàndard té una major resistència que el TPLA, mentre que el PETG i l'ABS mostren valors més semblants. Crida prou l'atenció la superioritat del PLA estàndard en la direcció transversal, arribant a triplicar els valors de la resta de materials. El tractament tèrmic, a més, millora els valors, a diferència del TPLA.

Deformació



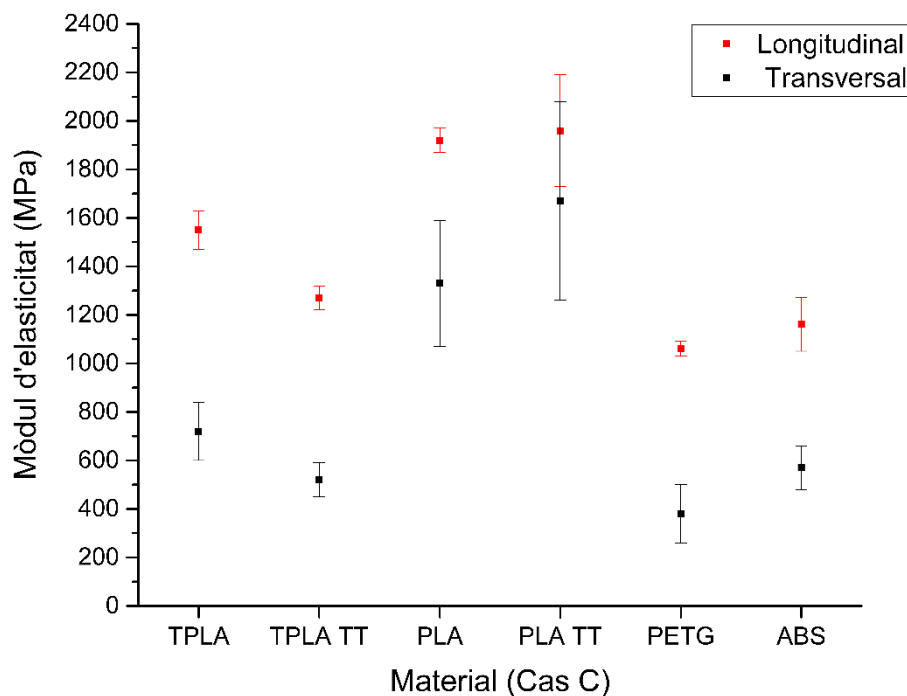
Il·lustració 35. Comparativa de la deformació en la resistència de diversos materials en impressió 3D

Taula 12. Resultats de la comparació de la deformació en la resistència

Material	ϵ_{m1} (%)	ϵ_{m2} (%)
TPLA	9,1 ± 0,7	7,3 ± 1,3
TPLA TT	9,5 ± 0,8	6,5 ± 1,3
PLA	3,6 ± 0,1	3,9 ± 0,7
TPLA TT	5,2 ± 0,6	3,6 ± 0,5
PETG	4,6 ± 0,1	2,7 ± 0,4
ABS	3,9 ± 0,2	2,1 ± 0,4

Pel que fa a la deformació en la resistència, el TPLA sí mostra una gran superioritat front a la resta de materials: de forma general, duplica els seus valors. Pel contrari, la desviació és també major que en la resta.

Mòdul d'elasticitat



Il·lustració 36. Comparativa del mòdul d'elasticitat de diversos materials en impressió 3D

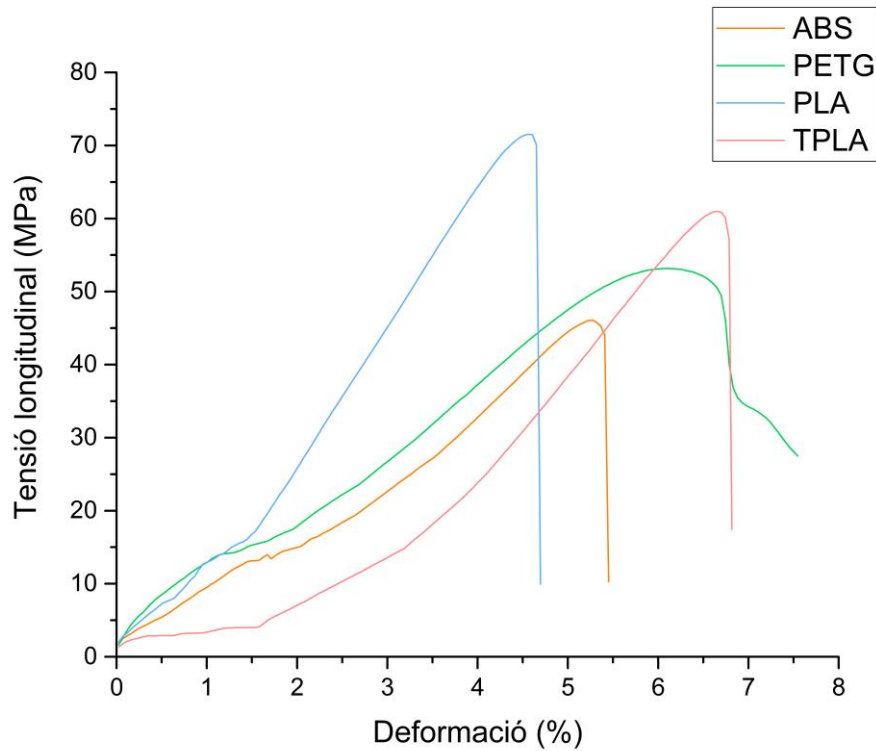
Taula 13. Resultats de la comparació del mòdul d'elasticitat

Material	E ₁ (MPa)	E ₂ (MPa)
TPLA	1550 ± 80	720 ± 120
TPLA TT	1270 ± 50	520 ± 70
PLA	1920 ± 50	1330 ± 260
TPLA TT	1960 ± 230	1670 ± 410
PETG	1060 ± 30	380 ± 120
ABS	1160 ± 110	570 ± 90

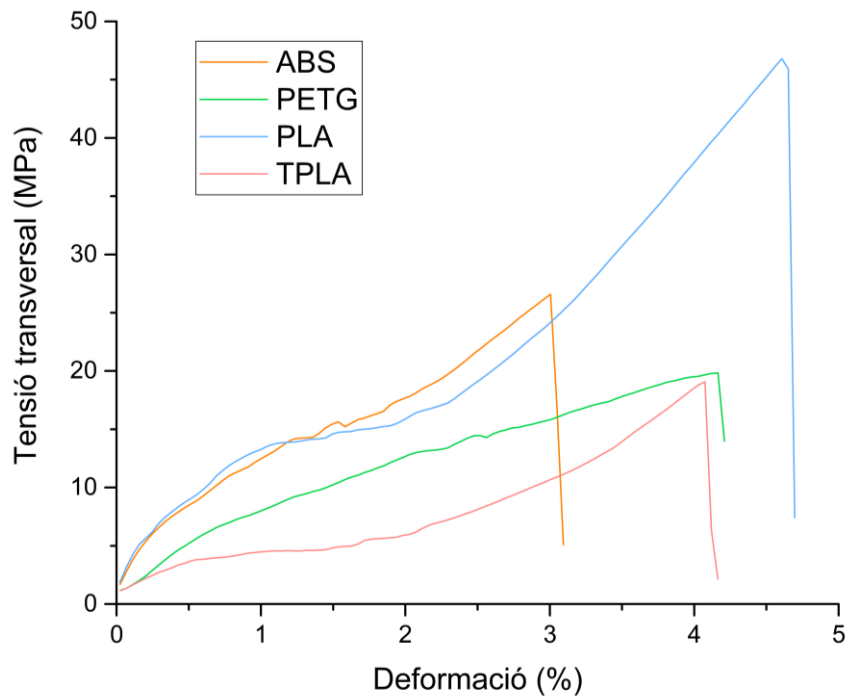
Per últim, el mòdul d'elasticitat del TPLA està situat entre el del PLA estàndard i el del PETG i l'ABS, amb una desviació prou similar a la dels dos últims.

Gràfics de tensió-deformació

En la impressió 3D, tots els materials estudiats tenen un comportament fràgil, de tipus 1 segons la normativa. No obstant això, cal dir que en la direcció transversal, este comportament és lleugerament més exagerat que en la longitudinal; açò és, en la longitudinal s'aprecia una xicoteta reducció de la pendent just abans de trencar, cosa que no ocorre en el cas contrari. D'entre tots els materials, el PETG és el que mostra un comportament més dúctil.

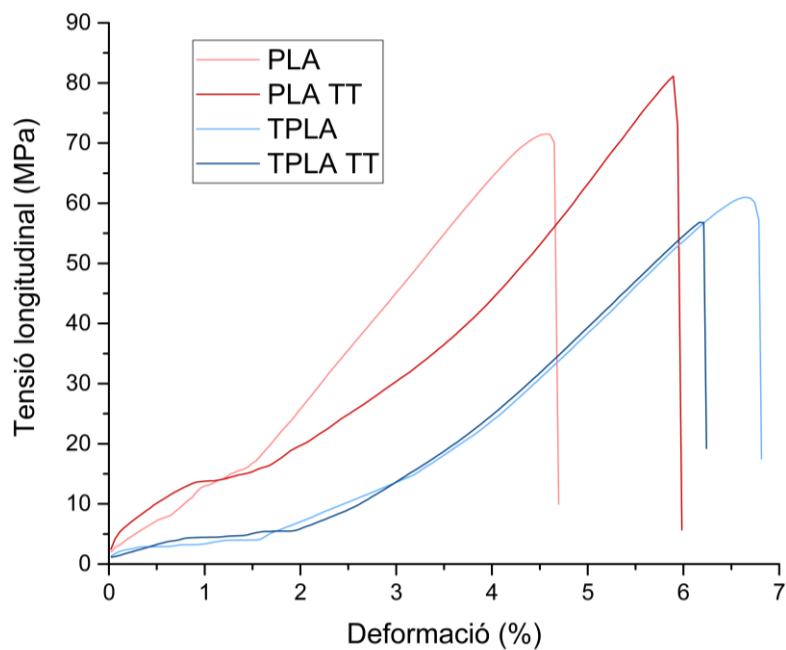


Il·lustració 37. Comparativa del gràfic de tensió-deformació per a diversos materials d'impressió 3D (direcció longitudinal)

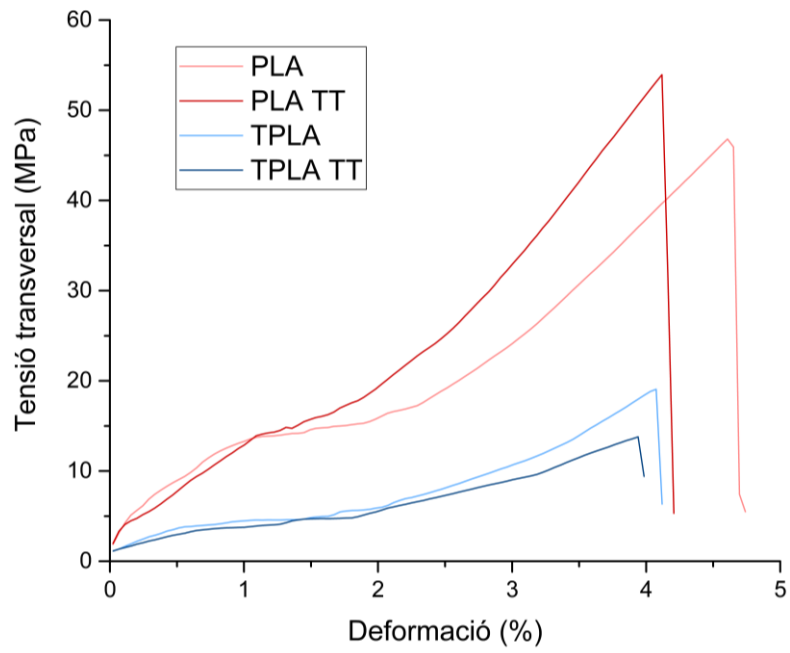


Il·lustració 38. Comparativa del gràfic de tensió-deformació per a diversos materials d'impressió 3D (direcció transversal)

Comparant l'efecte del tractament tèrmic tant al PLA com al TPLA, es pot veure com el comportament continua sent fràgil; de fet, en el cas longitudinal, contrari al que seria lògic en un principi, el tractament augmenta esta fragilitat, ja que mostra un pic més agut a l'hora de trencar.

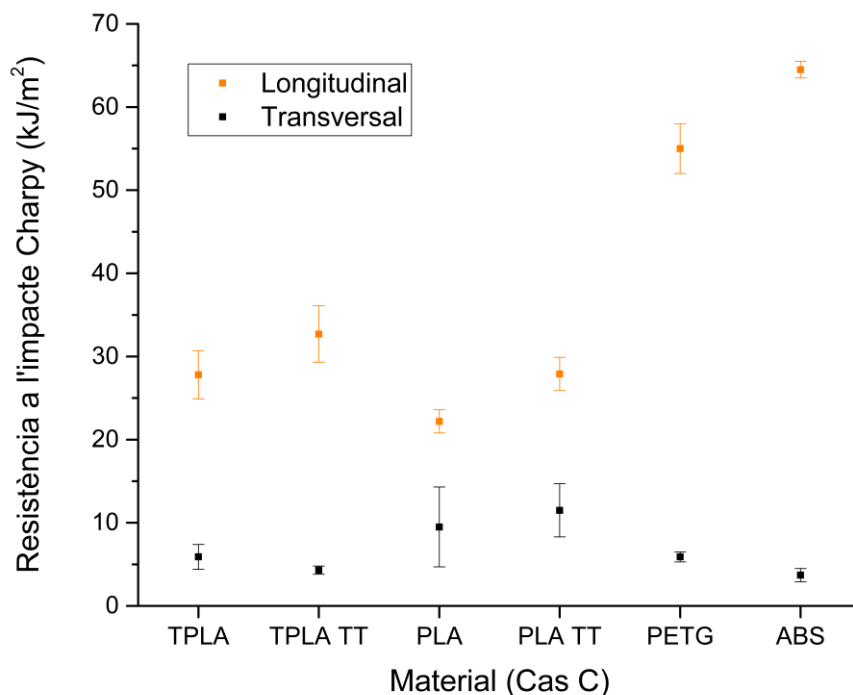


Il·lustració 39. Comparativa del gràfic de tensió-deformació per al PLA i el TPLA amb i sense tractament tèrmic (direcció longitudinal)



Il·lustració 40. Comparativa del gràfic de tensió-deformació per al PLA i el TPLA amb i sense tractament tèrmic (direcció transversal)

4.3.2. Impacte



Il·lustració 41. Comparativa de la resiliència de diversos materials en impressió 3D

Taula 14. Resultats de la comparativa de la resistència a l'impacte Charpy

Material	a_{cU1} (kJ/m ²)	a_{cU2} (kJ/m ²)
TPLA	27,8 ± 2,9	5,9 ± 1,5
TPLA TT	32,7 ± 3,4	4,3 ± 0,5
PLA	22,2 ± 1,4	9,5 ± 4,8
TPLA TT	27,9 ± 2,0	11,5 ± 3,2
PETG	55,0 ± 3,0	5,9 ± 0,6
ABS	64,5 ± 1,0	3,7 ± 0,8

Per últim, en la resistència a l'impacte Charpy es nota la major diferència entre el PLA i el TPLA amb el PETG i l'ABS. Estos dos últims mostren un comportament molt més dúctil en este aspecte, arribant a valors que dupliquen els dels primers, en el cas longitudinal. No obstant això, en el cas transversal, el PLA estàndard continua mostrant una millor resiliència, en concordança amb l'observat en la tracció: això indica que té una millor adhesió entre capes.

5. Conclusions i línies futures

El TPLA de la marca BASF mostra, en impressió 3D, un comportament mecànic errant. Només en el cas del mòdul elàstic, es veu un clar efecte favorable del tractament tèrmic, tant longitudinalment com transversal. També es nota una millora en el cas de la resistència transversal, i en el de la resistència a l'impacte Charpy transversal.

En la resta de propietats mecàniques, on el flux sí mostra tindre efecte, els resultats són contradictoris: segons el percentatge de flux, el tractament tèrmic té un efecte positiu o negatiu; de la mateixa forma, el flux de material pot tindre un efecte lineal positiu, com en la deformació longitudinal, o amb punts màxims i mínims en la mateixa propietat segons si té tractament tèrmic o no.

En qualsevol cas, d'entre tots els punts d'estudi fets, el millor és el BT, és a dir, 105% de flux amb tractament tèrmic. Té, d'entre tots els casos, el balanç de propietats més equilibrat: el tractament tèrmic fa que les propietats transversals milloren, i a excepció de la resistència a l'impacte Charpy longitudinal, es manté en valors similars als del 110%.

Esta conclusió és possible gràcies a l'ús del disseny d'experiments, que ha permès discriminar les variables que no afecten per donar importància a les que sí: per exemple, en les propietats mecàniques transversals, a excepció de la deformació, el flux no té cap influència; només el tractament tèrmic és capaç de millorar l'adhesió entre capes.

Quant a la composició del TPLA, a falta de més proves que puguin aportar millors dades, probablement es tracte del mateix PLA estàndard (PLLA amb impureses de l'isòmer D), però amb uns agents nucleants que augmenten les capacitats de cristal·lització del material. Això ve suportat pel fet que en l'FTIR no s'han vist pics diferents entre ambdós materials, i que al DSC tampoc s'aprecien pics separats compatibles amb altres materials, de forma que és descartable que tracte d'un *blend* amb un elastòmer, o que continga cap plastificant.

També seria possible que es tracte d'un PLA amb un isòmer L més pur, en comparació amb el PLA estàndard; això explicaria la baixa cristal·linitat del segon. En qualsevol cas, és una opció menys probable, ja que és més senzill i viable econòmicament per a una gran marca afegir additius nucleants al PLA normal, que fabricar un PLA completament diferent.

En conclusió, el TPLA és una evolució del PLA, i hi han moltes formes d'arribar a ell, amb propietats molt diferents. En el cas tractat, el TPLA d'un dels principals fabricants a nivell mundial de filament per a impressió 3D, es mostra un comportament més dúctil, amb major cristal·linitat, que obté les millors propietats a l'imprimir-se amb un 105% de flux i fent-li un tractament tèrmic de 6 hores a 90°C.

5.1. Anàlisi d'errors

La gran variabilitat de les diverses dades obtingudes, en comparació amb un estudi de polímers fabricats per injecció, fa pensar que s'han produït errors procedimentals que han fet que les provetes no isquen amb unes propietats homogènies. Per comprovar l'efecte real dels paràmetres estudiats, serà necessari realitzar més proves, amb més valors intermedis; per exemple, analitzar fluxos amb bots de l'1%, i variar les temperatures i els temps de tractament tèrmic. Tot això també se sustenta en el fet que les desviacions típiques de cada paràmetre també han sigut molt variables.

Pel que fa als motius exactes dels errors de fabricació, probablement el principal problema haja sigut un flux inconstant al llarg d'una mateixa impressió, que pot deure's a diversos motius:

- Augment de la resistència de pas durant l'extrusió degut a embossos parcials de l'embocadura. És un efecte que es podria reduir utilitzant una embocadura de major tamany, per exemple, de 0'6 mm.
- Extrusió imprecisa degut a la naturalesa de la tecnologia emprada. L'Ultimaker S5 és una impressora d'extrusió indirecta que empra filament de 2'85 mm. Això pot ser un desavantatge, degut a que el filament pot blegar-se abans d'arribar a l'extrusor, falsejant la quantitat de material real que arriba a extrudir-se. A més a més, un filament més gruix no permet tanta precisió, posat que per a extrudir una quantitat es requereix de menys voltes del motor d'extrusió. La solució passaria per emprar una impressora d'extrusió directa, que utilitze filament d'1'75 mm.
- Inestabilitats i oscil·lacions durant la impressió. Durant la impressió es produeixen canvis de velocitat prou grans que poden causar oscil·lacions en la impressora; de fet, en les provetes transversals, s'aprecia un efecte conegut com *oozing*, que té com origen les vibracions causades pels canvis de direcció. Per a disminuir aquest efecte, pot reduir-se la velocitat, augmentar l'estabilitat de la taula de la impressora, o emprar directament una altra més robusta. També poden intentar fer-se arrodoniments de les cantonades, tot i que afectaria al disseny de les provetes. Este efecte s'ha pogut apreciar en les provetes transversals, que no tenien una adhesió tan bona al llit.
- Per últim, pot ser que hi hagen errors a l'hora de realitzar el codi CNC per part del programa laminador, generant trajectòries o ordres imprecises que a simple vista no s'han advertit.

5.2. Línies futures d'investigació

Este treball ha servit, sobre tot, per a posar una base a l'hora d'investigar materials dins de la impressió 3D, especialment a nivell de *know-how*, sabent a més que no hi ha una normativa específica.

En primer lloc, i com ja s'ha comentat, tenint en compte que els resultats obtinguts no són satisfactoris, seria prou rellevant tornar a fer la part experimental amb més punts d'estudi, amb més passos intermedis, i solucionant els problemes que s'han mencionat: emprar una impressora d'extrusió directa més robusta, utilitzar una embocadura més gran, usar filament d'1'75 mm, i fer una revisió de les trajectòries generades per ordinador.

Seria interessant fer una comparativa amb altres TPLA del mercat, com l'oferit per Mitsubishi Chemical i, posteriorment, fer un intent propi de TPLA, amb la seua corresponent caracterització.

L'ús d'altres tècniques, com el FESEM o la difracció de rajos X, seria prou interessant per aprofundir millor en la composició dels materials.

Finalment, poder aplicar tota el aprenentatge en la caracterització per poder introduir aquest material en la base de dades d'un programa de càlcul per elements finits, i fer validacions de simulacions amb la realitat, seria l'últim pas per aconseguir que el PLA poguera tindre una aplicació de disseny industrial.

Índex de figures

Il·lustració 1. Diagrama de funcionament d'una impressora 3D FDM d'extrusió indirecta. Adaptació de Springer [5].....	11
Il·lustració 2. Molècula d'àcid polilàctic L (dalt) i D (baix). Font: Wikimedia Commons	14
Il·lustració 3. Producció global de bioplàstics al 2022 per segment (el punt és el separador decimal). Font: European Bioplastics	19
Il·lustració 4. Classificació dels bioplàstics. Font: Plastics Europe.....	20
Il·lustració 5. Producció global de bioplàstics per any (el separador de milers és la coma). Font: European Bioplastics	21
Il·lustració 6. Ultimaker S5 Pro Bundle (esquerra), Printcore AA 0'4 (dreta).....	29
Il·lustració 7. Bobines de material emprats; PLA (esquerra) i TPLA (dreta)	30
Il·lustració 8. Programa laminador Ultimaker Cura, versió 3.5.1.	31
Il·lustració 9. Detall de les línies de flux en les provetes longitudinals (esquerra) i transversals (dreta). Vista de secció.....	31
Il·lustració 10. Detall de la direcció de fabricació de les provetes: longitudinal (esquerra), i transversal (dreta).....	32
Il·lustració 11. Estufa Digitheat 2001242	32
Il·lustració 12. Màquina de tracció.....	33
Il·lustració 13. Màquina d'assaig Charpy de Metrotec.....	33
Il·lustració 14. DSC 821e de Mettler Toledo	34
Il·lustració 15. Balança model AG245 (Esquerra) i cresols per a DSC (dreta)	35
Il·lustració 16. Màquina d'assaig FTIR Spectrum BX (esquerra), i detall del dispositiu per a reflectància ATR (dreta)	36
Il·lustració 18. Classificació dels materials polimèrics segons el comportament a tracció. Font: AENOR	38
Il·lustració 19. Gràfica tensió-deformació dels punts d'estudi per al cas longitudinal	38
Il·lustració 20. Gràfica tensió-deformació dels punts d'estudi per al cas transversal	39
Il·lustració 21. Resultats de resistència del TPLA	40
Il·lustració 22. Resultats de deformació en la resistència del TPLA	41
Il·lustració 23. Resultats del mòdul d'elasticitat del TPLA.....	42
Il·lustració 24. Resultats de la resistència a l'impacte Charpy del TPLA.....	43
Il·lustració 25. Assaig de DSC per al TPLA i el PLA	44
Il·lustració 26. Resultats de l'assaig FTIR del PLA i del TPLA.....	46
Il·lustració 27. Interacció en la resistència longitudinal.....	48
Il·lustració 28. Interacció en la resistència transversal	49
Il·lustració 29. Interacció en la deformació longitudinal.....	50
Il·lustració 30. Interacció en la deformació transversal	51
Il·lustració 31. Interacció en el mòdul d'elasticitat longitudinal	52
Il·lustració 32. Interacció en el mòdul d'elasticitat transversal	53
Il·lustració 33. Interacció en Charpy longitudinal	54
Il·lustració 34. Interacció en Charpy transversal.....	55
Il·lustració 35. Comparativa de la resistència màxima de diversos materials en impressió 3D ..	56
Il·lustració 36. Comparativa de la deformació en la resistència de diversos materials en impressió 3D	57
Il·lustració 37. Comparativa del mòdul d'elasticitat de diversos materials en impressió 3D	58
Il·lustració 38. Comparativa del gràfic de tensió-deformació per a diversos materials d'impressió 3D (direcció longitudinal)	59

Il·lustració 39. Comparativa del gràfic de tensió-deformació per a diversos materials d'impressió 3D (direcció transversal)	60
Il·lustració 40. Comparativa del gràfic de tensió-deformació per al PLA i el TPLA amb i sense tractament tèrmic (direcció longitudinal)	60
Il·lustració 41. Comparativa del gràfic de tensió-deformació per al PLA i el TPLA amb i sense tractament tèrmic (direcció transversal)	61
Il·lustració 42. Comparativa de la resiliència de diversos materials en impressió 3D	62

Índex de taules

Taula 1. Paràmetres d'impressió de les provetes	30
Taula 2. Condicions d'assaig del DSC	34
Taula 3. Condicions d'assaig de l'FTIR	35
Taula 4. Punts d'estudi del projecte.....	37
Taula 5. Resultats de la resistència a tracció.....	40
Taula 6. Resultats de la deformació en la resistència	41
Taula 7. Resultats del mòdul d'elasticitat	42
Taula 8. Resultats de la resistència a l'impacte Charpy	43
Taula 9. Resultats de l'assaig de DSC per al TPLA i el PLA	45
Taula 10. Pics obtinguts de l'assaig d'FTIR	47
Taula 11. Resultats de la comparació a resistència.....	56
Taula 12. Resultats de la comparació de la deformació en la resistència.....	57
Taula 13. Resultats de la comparació del mòdul d'elasticitat.....	58
Taula 14. Resultats de la comparativa de la resistència a l'impacte Charpy.....	62

Referències

- [1] «What Is FDM 3D Printing? – Simply Explained», *All3DP*, 20 de mayo de 2023. <https://all3dp.com/2/fused-deposition-modeling-fdm-3d-printing-simply-explained/> (accedido 3 de julio de 2023).
- [2] «What is Additive Manufacturing | GE Additive». <https://www.ge.com/additive/additive-manufacturing> (accedido 3 de julio de 2023).
- [3] «Additive manufacturing, explained | MIT Sloan», 29 de junio de 2023. <https://mitsloan.mit.edu/ideas-made-to-matter/additive-manufacturing-explained> (accedido 3 de julio de 2023).
- [4] «AM Basics», *Additive Manufacturing (AM)*, 14 de agosto de 2023. <https://additivemanufacturing.com/basics/> (accedido 3 de julio de 2023).
- [5] M. Boulaala *et al.*, «Towards design of mechanical part and electronic control of multi-material/multicolor fused deposition modeling 3D printing», *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 110, sep. 2020, doi: 10.1007/s00170-020-05847-0.
- [6] «3D Printing Materials – The Ultimate Guide», *All3DP Pro*, 17 de mayo de 2023. <https://all3dp.com/1/3d-printing-materials-guide-3d-printer-material/> (accedido 20 de julio de 2023).
- [7] «Fused Deposition Modeling (FDM) Technology 3D Printer Market: 2023-2028», *Knowledge Sourcing Intelligence LLP*. <https://www.knowledgesourcing.com/report/fused-deposition-modeling-fdm-technology-3d-printer-market> (accedido 28 de julio de 2023).
- [8] *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics 2013*.
- [9] Lee Tin Sin y Bee Soo Tuen, *Polylactic Acid 2019*. Chennai (Índia): Elsevier.
- [10] G. Li *et al.*, «Synthesis and Biological Application of Polylactic Acid», *Molecules*, vol. 25, n.º 21, Art. n.º 21, ene. 2020, doi: 10.3390/molecules25215023.
- [11] R. E. Drumright, P. R. Gruber, y D. E. Henton, «Polylactic acid technology», *Adv. Mater.*, vol. 12, n.º 23, pp. 1841-1846, dic. 2000, doi: 10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E.
- [12] F. Achmad, K. Yamane, S. Quan, y T. Kokugan, «Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators», *Chem. Eng. J.*, vol. 151, n.º 1-3, pp. 342-350, ago. 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.04.014.
- [13] K. M. Nampoothiri, N. R. Nair, y R. P. John, «An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research», *Bioresour. Technol.*, vol. 101, n.º 22, pp. 8493-8501, nov. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.05.092.
- [14] D. Garlotta, «A Literature Review of Poly(Lactic Acid)», *J. Polym. Environ.*, vol. 9, n.º 2, pp. 63-84, abr. 2001, doi: 10.1023/A:1020200822435.
- [15] I. Fortelny, A. Ujcic, L. Fambri, y M. Slouf, «Phase Structure, Compatibility, and Toughness of PLA/PCL Blends: A Review», *Front. Mater.*, vol. 6, 2019, Accedido: 10 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2019.00206>
- [16] L. Wang, W. Ma, R. A. Gross, y S. P. McCarthy, «Reactive compatibilization of biodegradable blends of poly(lactic acid) and poly(epsilon-caprolactone)», *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 59, n.º 1-3, pp. 161-168, 1998, doi: 10.1016/S0141-3910(97)00196-1.
- [17] F. Wang, T. Hidaka, T. Oishi, S. Osumi, J. Tsubota, y H. Tsuno, «Degradation characteristics of polylactide in thermophilic anaerobic digestion with hyperthermophilic solubilization condition», *WATER Sci. Technol.*, vol. 64, n.º 11, pp. 2135-2142, 2011, doi: 10.2166/wst.2011.781.
- [18] W. S. Chow y W. K. Ng, «Poly(lactic acid) for Sustainable Packaging Applications», en *Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers*, M. S. J. Hashmi, Ed., Oxford: Elsevier, 2022, pp. 330-338. doi: 10.1016/B978-0-12-820352-1.00243-1.

- [19] «Renewable resources (bioplastics) • Plastics Europe», *Plastics Europe*, 29 de junio de 2022. <https://plasticseurope.org/sustainability/climate/sustainable-feedstocks/renewable-resources-bioplastics/> (accedido 28 de julio de 2023).
- [20] EUBIO_Admin, «Market», *European Bioplastics e.V.* <https://www.european-bioplastics.org/market/> (accedido 27 de julio de 2023).
- [21] X. Zhao, H. Hu, X. Wang, X. Yu, W. Zhou, y S. Peng, «Super tough poly(lactic acid) blends: a comprehensive review», *Rsc Adv.*, vol. 10, n.º 22, pp. 13316-13368, mar. 2020, doi: 10.1039/d0ra01801e.
- [22] P. Lizymol y S. Thomas, «Binary Polymer Systems - Interactions in Solutions and Their Relationship to Solid-State Compatibility», *Eur. Polym. J.*, vol. 30, n.º 10, pp. 1135-1142, oct. 1994, doi: 10.1016/0014-3057(94)90250-X.
- [23] X. Yu, X. Wang, Z. Zhang, S. Peng, H. Chen, y X. Zhao, «High-performance fully bio-based poly(lactic acid)/ polyamide11 (PLA/PA11) blends by reactive blending with multi-functionalized epoxy», *Polym. Test.*, vol. 78, p. 105980, sep. 2019, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.105980.
- [24] X. Wang, S. Peng, H. Chen, X. Yu, y X. Zhao, «Mechanical properties, rheological behaviors, and phase morphologies of high-toughness PLA/PBAT blends by in-situ reactive compatibilization», *Compos. PART B-Eng.*, vol. 173, p. 107028, sep. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107028.
- [25] K. S. Anderson, S. H. Lim, y M. A. Hillmyer, «Toughening of polylactide by melt blending with linear low-density polyethylene», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 89, n.º 14, pp. 3757-3768, sep. 2003, doi: 10.1002/app.12462.
- [26] P. Ma, D. G. Hristova-Bogaerds, J. G. P. Goossens, A. B. Spoelstra, Y. Zhang, y P. J. Lemstra, «Toughening of poly(lactic acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents», *Eur. Polym. J.*, vol. 48, n.º 1, pp. 146-154, ene. 2012, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2011.10.015.
- [27] L. Lin, C. Deng, G.-P. Lin, y Y.-Z. Wang, «Super Toughened and High Heat-Resistant Poly(Lactic Acid) (PLA)-Based Blends by Enhancing Interfacial Bonding and PLA Phase Crystallization», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, n.º 21, pp. 5643-5655, jun. 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b01177.
- [28] W. Dong *et al.*, «PLLA/ABS Blends Compatibilized by Reactive Comb Polymers: Double T-g Depression and Significantly Improved Toughness», *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, n.º 10, pp. 2542-2550, oct. 2015, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b00740.
- [29] P. Jariyasakoolroj *et al.*, «Isotropically small crystalline lamellae induced by high biaxial-stretching rate as a key microstructure for super-tough polylactide film», *POLYMER*, vol. 68, pp. 234-245, jun. 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.05.006.
- [30] S. Ishida, R. Nagasaki, K. Chino, T. Dong, y Y. Inoue, «Toughening of Poly(L-lactide) by Melt Blending with Rubbers», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 113, n.º 1, pp. 558-566, jul. 2009, doi: 10.1002/app.30134.
- [31] Y. Chen, K. Chen, Y. Wang, y C. Xu, «Biobased Heat-Triggered Shape-Memory Polymers Based on Polylactide/Epoxidized Natural Rubber Blend System Fabricated via Peroxide-Induced Dynamic Vulcanization: Co-continuous Phase Structure, Shape Memory Behavior, and Interfacial Compatibilization», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, n.º 35, pp. 8723-8731, sep. 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b02195.
- [32] A. Yee y R. Pearson, «Toughening Mechanisms in Elastomer-Modified Epoxies .1. Mechanical Studies», *J. Mater. Sci.*, vol. 21, n.º 7, pp. 2462-2474, jul. 1986, doi: 10.1007/BF01114293.
- [33] R. Wang, S. Wang, Y. Zhang, C. Wan, y P. Ma, «Toughening Modification of PLLA/PBS Blends via In Situ Compatibilization», *Polym. Eng. Sci.*, vol. 49, n.º 1, pp. 26-33, ene. 2009, doi: 10.1002/pen.21210.

- [34] L. Jiang, M. P. Wolcott, y J. W. Zhang, «Study of biodegradable polyactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends», *BIOMACROMOLECULES*, vol. 7, n.º 1, pp. 199-207, ene. 2006, doi: 10.1021/bm050581q.
- [35] M. Harada, K. Iida, K. Okamoto, H. Hayashi, y K. Hirano, «Reactive compatibilization of biodegradable poly(lactic acid)/poly(epsilon-caprolactone) blends with reactive processing agents», *Polym. Eng. Sci.*, vol. 48, n.º 7, pp. 1359-1368, jul. 2008, doi: 10.1002/pen.21088.
- [36] X. Yang, J. Clenet, H. Xu, K. Odellius, y M. Hakkarainen, «Two Step Extrusion Process: From Thermal Recycling of PHB to Plasticized PLA by Reactive Extrusion Grafting of PHB Degradation Products onto PLA Chains», *MACROMOLECULES*, vol. 48, n.º 8, pp. 2509-2518, abr. 2015, doi: 10.1021/acs.macromol.5b00235.
- [37] V. Ojijo y S. S. Ray, «Super toughened biodegradable polylactide blends with non-linear copolymer interfacial architecture obtained via facile in-situ reactive compatibilization», *POLYMER*, vol. 80, pp. 1-17, dic. 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.10.038.
- [38] V. Ojijo, S. S. Ray, y R. Sadiku, «Toughening of Biodegradable Polylactide/Poly(butylene succinate-co-adipate) Blends via in Situ Reactive Compatibilization», *ACS Appl. Mater. INTERFACES*, vol. 5, n.º 10, pp. 4266-4276, may 2013, doi: 10.1021/am400482f.
- [39] R. Wang, S. Wang, y Y. Zhang, «Morphology, Mechanical Properties, and Thermal Stability of Poly(L-lactic acid)/Poly(butylene succinate-co-adipate)/Silicon Dioxide Composites», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 113, n.º 6, pp. 3630-3637, sep. 2009, doi: 10.1002/app.30353.
- [40] S. Wu, «Chain Structure, Phase Morphology, and Toughness Relationships in Polymers and Blends», *Polym. Eng. Sci.*, vol. 30, n.º 13, pp. 753-761, jul. 1990, doi: 10.1002/pen.760301302.
- [41] Y.-S. He, J.-B. Zeng, G.-C. Liu, Q.-T. Li, y Y.-Z. Wang, «Super-tough poly(L-lactide)/crosslinked polyurethane blends with tunable impact toughness», *RSC Adv.*, vol. 4, n.º 25, pp. 12857-12866, 2014, doi: 10.1039/c4ra00718b.
- [42] H. Bai, C. Huang, H. Xiu, Y. Gao, Q. Zhang, y Q. Fu, «Toughening of poly(L-lactide) with poly(epsilon-caprolactone): Combined effects of matrix crystallization and impact modifier particle size», *POLYMER*, vol. 54, n.º 19, pp. 5257-5266, ago. 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2013.07.051.
- [43] «Remarkably Enhanced Impact Toughness and Heat Resistance of poly(L-Lactide)/Thermoplastic Polyurethane Blends by Constructing Stereocomplex Crystallites in the Matrix-Web of Science Core Collection». <https://www.webofscience.com/wos/woscc/full-record/WOS:000367706700012> (accedido 26 de julio de 2023).
- [44] C. B. B. Luna, D. D. Siqueira, E. M. Araujo, y R. M. R. Wellen, «Annealing Efficacy on Pla. Insights on Mechanical, Thermomechanical and Crystallinity Characters», *MOMENTO-Rev. Fis.*, n.º 62, pp. 1-17, jun. 2021, doi: 10.15446/mo.n62.89099.
- [45] E. da Silva Barbosa Ferreira, C. B. B. Luna, D. D. Siqueira, E. M. Araujo, D. C. de Franca, y R. M. R. Wellen, «Annealing Effect on Pla/Eva Blends Performance», *J. Polym. Environ.*, vol. 30, n.º 2, pp. 541-554, feb. 2022, doi: 10.1007/s10924-021-02220-4.
- [46] T. Kawai *et al.*, «Crystallization and Melting Behavior of Poly (l-lactic Acid)», *Macromolecules*, vol. 40, n.º 26, pp. 9463-9469, dic. 2007, doi: 10.1021/ma070082c.
- [47] H. Wang, J. Zhang, y K. Tashiro, «Phase Transition Mechanism of Poly(l-lactic acid) among the α , δ , and β Forms on the Basis of the Reinvestigated Crystal Structure of the β Form», *Macromolecules*, vol. 50, n.º 8, pp. 3285-3300, abr. 2017, doi: 10.1021/acs.macromol.7b00272.
- [48] B. Lotz, «Crystal Polymorphism and Morphology of Polylactides», en *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)*, M. L. Di Lorenzo y R. Androsch, Eds., en *Advances in Polymer Science*. Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 273-302. doi: 10.1007/12_2016_15.

- [49] H. Chen *et al.*, «Molecular ordering and α' -form formation of poly(l-lactide) during the hydrolytic degradation», *Polymer*, vol. 54, n.º 24, pp. 6644-6653, nov. 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2013.09.059.
- [50] R. B. Pereira y A. R. Morales, «Study of Mechanical and Thermal Behavior of PLA Modified with Nucleating Additive and Impact Modifier», *Polim.-Cienc. E Tecnol.*, vol. 24, n.º 2, pp. 198-202, abr. 2014, doi: 10.4322/polimeros.2014.042.
- [51] Z. Tang, C. Zhang, X. Liu, y J. Zhu, «The crystallization behavior and mechanical properties of polylactic acid in the presence of a crystal nucleating agent», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 125, n.º 2, pp. 1108-1115, 2012, doi: 10.1002/app.34799.
- [52] X. Zhao, J. Yu, X. Liang, Z. Huang, J. Li, y S. Peng, «Crystallization behaviors regulations and mechanical performances enhancement approaches of polylactic acid (PLA) biodegradable materials modified by organic nucleating agents», *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 233, p. 123581, abr. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123581.
- [53] «Tabla de espectros infrarrojos». <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table> (accedido 21 de julio de 2023).
- [54] B. W. Chieng, N. Ibrahim, W. Yunus, y M. Hussein, «Effects of Graphene Nanoplatelets on Poly(Lactic Acid)/Poly(Ethylene Glycol) Polymer Nanocomposites», *Polymers*, vol. 6, pp. 93-104, dic. 2013, doi: 10.3390/polym6010093.