



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Desarrollo y caracterización de formulaciones basadas en Ácido Poliláctico (PLA) con plastificantes ecológicos de la familia de los tartratos y de los tocoferoles.

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería, Procesado y Caracterización de Materiales

AUTOR/A: Gázquez Navarro, José Javier

Tutor/a: Montañés Muñoz, Néstor

Cotutor/a: Ivorra Martínez, Juan

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

Resumen

“Desarrollo y caracterización de formulaciones basadas en Ácido Poliláctico (PLA) con plastificantes ecológicos de la familia de los tartratos y de los tocoferoles”

El presente trabajo de fin de máster aborda el desarrollo y la caracterización de formulaciones de Ácido Poliláctico (PLA) con plastificantes ecológicos de la familia de los tartratos y de los tocoferoles. El PLA se caracteriza por ser un biopolímero con un bajo alargamiento a la rotura, baja tenacidad y, en consecuencia, elevada fragilidad. El objetivo de este TFM es la mejora de las propiedades dúctiles y la reducción de la fragilidad intrínseca del PLA para ampliar sus aplicaciones industriales. El presente TFM se estructura en 2 bloques: en el primer bloque se abordará la definición y fabricación de diferentes formulaciones de PLA con distintos plastificantes naturales, incluyendo una revisión del estado del arte actual; el segundo bloque englobará la caracterización de los nuevos materiales fabricados, examinando, entre otras, las propiedades mecánicas obtenidas mediante ensayos de tracción, de impacto Charpy y de dureza, las propiedades térmicas derivadas de los ensayos de calorimetría diferencia de barrido (DSC), análisis termo-mecánico (TMA) y análisis dinámico-mecánico (DMA), así como procediendo al análisis de las microestructuras mediante microscopía electrónica de barrido (FESEM) y al estudio de los grupos funcionales de las formulaciones empleando espectroscopía de infrarrojos (FTIR).

Así pues, el presente TFM tiene como finalidad desarrollar nuevos materiales ecológicos y sostenibles para el medio ambiente, y que sean de gran interés para aplicaciones industriales. De esta forma, se cumple con el siguiente objetivo de “La Agenda 2030”: “Objetivo 9: Construir infraestructuras resilientes, promover la industrialización sostenible y fomentar la innovación”.

Palabras clave: PLA; tocoferol; tartrato; biopolímeros; plastificantes ecológicos; caracterización.

Abstract

“Development and characterisation of formulations based on Poly(lactic acid) (PLA) with environmentally friendly plasticisers from the family of tartrates and tocopherols.”

This Master’s final project addresses the development and characterization of poly(lactic acid) (PLA) formulations with ecological plasticizers from the tartrate and tocopherol families. PLA is known for being a biopolymer with low fracture elongation and toughness, which results in a very fragile material. This project main objective is to improve ductile properties and the reduction of the intrinsic fragility of PLA to broaden its industrial applications. To do so, it is divided in 2 blocks: in the first one, definition and fabrication of different formulations with natural plasticizers will be tackled, including a state of the art. The second block will cover the characterization of the new manufactured materials, examining, among others, mechanical properties obtained by means of traction, Charpy impact and hardness tests, thermal properties derived from Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermal-Mechanical Analysis (TMA), and Dynamic-Mechanic Analysis (DMA), as well as analysing microstructures by means of a Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) and studying the functional groups of the formulations with infrared spectroscopy (FTIR).

Therefore, this project aims to develop brand new ecological and sustainable materials, which may be interesting for industrial applications. This way, the following objective of the “Agenda 2030” would be accomplished: “Build resilient infrastructure, promote inclusive and sustainable industrialization and foster innovation”.

Keywords: PLA; tocopherol; tartrate; biopolymers; ecological plasticizers; characterization.

Resum

“Desenvolupament i caracterització de formulacions basades en Àcid Polilàctic (PLA) amb plastificants ecològics de la família dels tartrats i dels tocoferols.”

El present treball de fi de màster tracta sobre el desenvolupament i la caracterització de formulacions d'Àcid Polilàctic (PLA) amb plastificants ecològics de la família dels tartrats i dels tocoferols. El PLA es caracteritza per ser un biopolímer amb un baix allargament a la ruptura, baixa tenacitat i, en conseqüència, elevada fragilitat. L'objectiu d'este TFM és la millora de les propietats dúctils i la reducció de la fragilitat intrínseca del PLA per ampliar les seues aplicacions industrials. El present TFM s'estructura en 2 blocs: en el primer bloc, s'abordarà la definició i fabricació de diferents formulacions de PLA amb diversos plastificants naturals, incloent una revisió de l'estat de l'art actual; el segon bloc englobarà la caracterització dels nous materials fabricats, examinant, entre altres, les propietats mecàniques obtingudes mitjançant assajos de tracció, d'impacte Charpy i de duresa, les propietats tèrmiques derivades dels assajos de calorimetria diferencial d'escaneig (DSC), anàlisi termo-mecànica (TMA) i anàlisi dinàmica-mecànica (DMA), aixina com procedint a l'anàlisi de les microestructures mitjançant microscòpia electrònica d'escaneig (FESEM) i a l'estudi dels grups funcionals de les formulacions utilitzant espectroscòpia d'infrarojos (FTIR).

Així doncs, aquest TFM té com a finalitat desenvolupar nous materials ecològics i sostenibles per al medi ambient, i que siguen de gran interès per a aplicacions industrials. D'esta forma, es complix amb el següent objectiu de “l'Agenda 2030”: “Objectiu 9. Aconseguir infraestructures resilents, promoure la industrialització sostenible i fomentar la innovació”.

Paraules clau: PLA; tocoferol; tartrat; biopolímers; plastificants ecològics; caracterització.

Abreviaturas, siglas y acrónimos

%p/p	Porcentaje en peso
°C	Grados celsius
ABS	Acrilonitrilo Butadieno Estireno
ADN	Ácido desoxirribonucleico
ATBC	Citrato de acetiltri-n-butilo
ATR	Reflectancia total atenuada
Au-Pd	Oro-Paladio
Bio-PA	Poliamida biodegradable
Bio-PBS	Succinato de biopolibutileno de base biológica
Bio-PE	Polietileno biodegradable
Bio-PP	Polipropileno biodegradable
Bio-PUR/Bio-Pu	Poliuretano biodegradable
CAS	Número de Registro de la Sociedad Americana de Química
CLTE	Coefficiente de expansión térmica lineal
DBI	Itaconato de dibutilo
DBM	Maleato de dibutilo
DET	Dietil L-tartrato
DIPT	Diisopropil L-tartrato
DMA	Análisis dinámico-mecánico
DMT	Dimetil L-tartrato
DOA	Bis(2-ethylhexyl) adipato/Dioctilo adipato
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTG	Primera derivada de la curva termogravimétrica
ECO	Semilla de chía epoxidada
EPDM	Etileno Propileno Dieno Monómero
EVA	Poli(etileno-co-acetato de vinilo
E_t	Módulo de Young a tracción
FESEM	Microscopía electrónica de barrido
FTIR	Espectroscopía de infrarrojos
g	Gramos
GTA	Triacetato de glicerol
HDPE	Polietileno de alta densidad
Hz	Hercios
J	Julios
kJ	Kilojulios
kN	Kilonewtons
LA	Ácido láctico
LAB	Bacterias del ácido láctico
LDPE	Polietileno de baja densidad
mg	Miligramo

ABREVIATURAS, SIGLAS Y ACRÓNIMOS

min	Minuto
mm	Milímetros
mol	Mol
N	Newtons
MPa	Megapascales
ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible
OECD	Organización para la Cooperación y Desarrollo Económicos
OLA	Ácido láctico oligomérico
PA	Poliamida
PBA	Polibutileno adipato
PBAT	Polibutilenadipato-tereftalato
PBS	Succinato de polibutileno
PC	Policarbonato
PCL	Policaprolactona/Poli(ϵ -caprolactona)
PE	Polietileno
PEG	Polietilenglicol
PET	Polietilen tereftalato
PGA	Poli(ácido) glicólico
PHB	Polihidroxibutirato
PHBV	Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)
PLA	Ácido poliláctico
PP	Polipropileno
PPO	Polipropileno oxidifenilo
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoroetileno (teflón)
PVA	Alcohol polivinílico
PVC	Cloruro de polivinilo
R_a	Distancia geométrica de solubilidad del aditivo
RED	Diferencia relativa de energía
ROP	Polimerización por apertura de anillo
R_0	Radio del espacio de Hansen del material base
T_{cc}	Temperatura de cristalización
TEC	Citrato de trietilo
TFM	Trabajo Final de Máster
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
T_m	Temperatura de fusión
TMA	Análisis termo-mecánico
TMC	Agente nucleante autoensamblado
TOAC	DL- α -Tocoferol acetato
TOSU	D- α -Tocoferol succinato
ua	Unidades de absorbancia
UHMWPE	Polietileno de ultra alto peso molecular
δ	Parámetro de solubilidad global
δ_d	Parámetro de solubilidad dispersivo
δ_h	Parámetro de solubilidad de los puentes de hidrógeno
ΔH_{cc}	Entalpía de cristalización en frío
ΔH_m	Entalpía de fusión

δ_p	Parámetro de solubilidad polar
δ	Parámetro de solubilidad disperso-polar
ε_b	Alargamiento a la rotura
μL	Microlitro
σ_b	Tensión máxima a la rotura
χ_c	Grado de cristalinidad
$\chi_{c\text{max}}$	Grado de cristalinidad máximo

Índice general

Resumen	I
Abstract	III
Resum	V
Abreviaturas, siglas y acrónimos	VII
Índice de figuras	XIII
Índice de tablas	XV
1 Introducción	1
1.1 Contaminación de los plásticos de origen fósil no biodegradables	3
1.2 Biopolímeros en ingeniería	5
1.3 Tecnología del ácido poliláctico (PLA)	7
1.3.1 Composición química	7
1.3.2 Síntesis	9
1.3.3 Propiedades	11
1.3.4 Aplicaciones	12
1.4 Mejora de las propiedades dúctiles del PLA	13
1.4.1 “Blends” (mezclas físicas)	13
1.4.2 Copolimerización (mezclas químicas)	14
1.4.3 Plastificación	15
1.5 Tartratos (ésteres del L-ácido tartárico)	17
1.6 Tocoferoles (ésteres de la vitaminas E)	19
1.7 Motivación y finalidad del TFM	21
2 Hipótesis y objetivos	23
2.1 Hipótesis	25
2.2 Objetivos	25
2.2.1 Objetivo general	25
2.2.2 Objetivos particulares	25
2.2.3 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la Agenda 2030	26
3 Metodología	29
3.1 Materiales	31
3.1.1 Ácido poliláctico (PLA)	31
3.1.2 Plastificantes ecológicos de la familia de los tartratos	31
3.1.3 Plastificantes ecológicos de la familia de los tocoferoles	31

3.2	Desarrollo de las formulaciones	32
3.3	Procesado de las muestras	32
3.4	Caracterización de las muestras	34
3.4.1	Caracterización mecánica	34
3.4.2	Caracterización térmica	36
3.4.3	Caracterización termo-mecánica	39
3.4.4	Caracterización morfológica de la fractura	41
3.4.5	Caracterización de los grupos funcionales	42
3.5	Marco teórico de solubilidad	43
3.5.1	Método de contribución de grupo de Hoftyzer y Van Krevelen	43
3.5.2	Diferencia relativa de energía (RED)	45
3.5.3	Espacio de Hansen	46
3.5.4	Gráfico de solubilidad de Bagley	46
4	Resultados y discusión	49
4.1	Miscibilidad teórica entre PLA y Plastificante	51
4.1.1	Parámetros y diferencia de solubilidad	51
4.1.2	Diferencia relativa de energía (RED)	51
4.1.3	Espacio de Hansen	52
4.1.4	Gráfico de solubilidad de Bagley	53
4.2	Caracterización mecánica	54
4.2.1	Ensayo de tracción	54
4.2.2	Ensayo de impacto Charpy	56
4.2.3	Ensayo de dureza	57
4.3	Caracterización térmica	58
4.3.1	Transiciones térmicas	58
4.3.2	Cristalización	60
4.3.3	Degradación térmica	62
4.4	Caracterización termo-mecánica	64
4.4.1	Análisis termo-mecánico (TMA)	64
4.4.2	Análisis dinámico-mecánico (DMA)	66
4.5	Caracterización de los grupos funcionales	68
4.5.1	Región de los enlaces simples: de 4000 a 2500 cm^{-1}	69
4.5.2	Región de los enlaces dobles: de 2000 a 1500 cm^{-1}	70
4.5.3	Región “huella dactilar”: de 1500 a 600 cm^{-1}	71
4.6	Caracterización morfológica	72
5	Conclusiones y líneas futuras	75
5.1	Conclusiones	77
5.2	Líneas futuras	78
5.2.1	Ingeniería de materiales	78
5.2.2	Procesado de materiales	79
5.2.3	Caracterización de materiales	79
	Referencias	81

Índice de figuras

Figura 1.1	Microplásticos. Fuente: referencia [6].	3
Figura 1.2	Estimación de desechos plásticos de origen fósil no biodegradables. Fuente: referencia [13].	4
Figura 1.3	Clasificación de los polímeros según su origen y biodegradabilidad con algunos ejemplos. Fuente: referencias [14, 15].	5
Figura 1.4	Polímeros de origen fósil y no biodegradables. Fuente: referencia [20]	6
Figura 1.5	Mercado de los biopolímeros en 2027. Fuente: referencia [14]	7
Figura 1.6	Isómeros de lactida y formas estereoquímicas de PLA. Fuente: referencia [25]	8
Figura 1.7	Esquema de las rutas de síntesis del PLA. Fuente: referencia [27]	10
Figura 1.8	Aplicaciones del PLA. Fuente: referencia [34]	12
Figura 1.9	Tipos de copolímeros. Fuente: adaptada de la referencia [35].	14
Figura 1.10	Esquema del mecanismo de plastificación: en rojo, la cadena polimérica; en verde, el plastificante.	16
Figura 1.11	Molécula de ácido tartárico. Fuente: adaptada de la referencia [54].	17
Figura 1.12	Síntesis de las moléculas de DIPT y DMT. Fuente: adaptadas de la referencia [54].	18
Figura 1.13	Moléculas de los tipos de tocoferoles y de tocotrienoles. Fuente: referencia [60].	19
Figura 1.14	Síntesis de los ésteres de la vitamina E. Fuente: referencia [61].	20
Figura 2.1	ODS que busca cumplir el TFM.	27
Figura 3.1	Horno.	32
Figura 3.2	Micro extrusora “Xplore MC 15 HT”.	33
Figura 3.3	Micro inyectora “Xplore MC IM 12”.	33
Figura 3.4	Equipo de ensayo de tracción.	34

Figura 3.5	Equipo de ensayo de impacto Charpy con el péndulo de 6 J.	35
Figura 3.6	Péndulo de 1 J para equipo de ensayo de impacto Charpy.	35
Figura 3.7	Durómetro.	36
Figura 3.8	Equipo DSC.	36
Figura 3.9	Equipo TGA. Fuente: referencia [69].	38
Figura 3.10	Equipo TMA. Fuente: referencia [70].	39
Figura 3.11	Equipo DMA. Fuente: referencia [71]	40
Figura 3.12	Equipo FESEM. Fuente: referencia [72].	41
Figura 3.13	Probeta para la realización de FESEM. 1: PLA, 2: PLA/20DIPT, 3: PLA/20DMT, 4: PLA/20TOAC, 5: PLA/20TOSU.	42
Figura 3.14	Equipo FTIR-ATR.	42
Figura 4.1	Espacio de Hansen del PLA con los puntos de los plastificantes em- pleados.	52
Figura 4.2	Gráfico de solubilidad de Bagley del PLA con los puntos de los plas- tificantes empleados.	53
Figura 4.3	Gráfico tensión-deformación de las formulaciones.	54
Figura 4.4	Gráficas DSC de las formulaciones desarrolladas.	58
Figura 4.5	Gráfico TGA de las formulaciones desarrolladas.	62
Figura 4.6	Gráfico DTG de las formulaciones desarrolladas.	63
Figura 4.7	Gráficos TMA.	64
Figura 4.8	Módulo de almacenamiento de las formulaciones.	66
Figura 4.9	Factor de amortiguamiento de las formulaciones.	67
Figura 4.10	Regiones de los espectros FTIR.	68
Figura 4.11	Región de los enlaces simples de los espectros FTIR.	69
Figura 4.12	Región de los enlaces dobles de los espectros FTIR.	70
Figura 4.13	Región “huella dactilar” de los espectros FTIR.	71
Figura 4.14	Superficies de fractura de los materiales tomadas a 1500 aumentos mediante FESEM: a) PLA, b) PLA/20 DIPT, c) PLA/20 DMT, d) PLA/20TOAC, e) PLA/20TOSU.	72

Índice de tablas

Tabla 3.1	Porcentaje en peso (%p/p) de la composición de las formulaciones desarrolladas de ácido poliláctico (PLA) plastificado con los plastificantes de la familia de los tartratos (DIPT y DMT), y con los plastificantes de la familia de los tocoferoles (TOAC y TOSU)	32
Tabla 3.2	Probetas para ensayo de tracción y para ensayo de impacto Charpy resultantes del procesado.	34
Tabla 3.3	Valores de F_{di} , F_{pi} y E_{hi} . Tabla adaptada de la tabla 7.10 de la referencia [73].	47
Tabla 4.1	Parámetros de solubilidad del PLA y de los plastificantes, y la diferencia de solubilidad existente entre PLA y cada plastificante.	51
Tabla 4.2	Valor del radio del espacio de Hansen del PLA (R_0), valores del parámetro de la distancia de solubilidad R_a , y valores de la distancia relativa de energía (RED).	51
Tabla 4.3	Valor del radio del espacio de Hansen del PLA (R_0), valores del parámetro de la distancia de solubilidad R_a , y valores de la distancia relativa de energía (RED).	53
Tabla 4.4	Valores del módulo de Young (E_t), resistencia máxima a la rotura (σ_b) y alargamiento a la rotura (ε_b) de las formulaciones desarrolladas. . .	54
Tabla 4.5	Valores de la resistencia al impacto de las formulaciones desarrolladas. Nota: “N/B” indica que las probetas no han roto en el ensayo de impacto Charpy.	56
Tabla 4.6	Valores de la dureza de las formulaciones desarrolladas.	57
Tabla 4.7	Valores de las transiciones térmicas: temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_{cc}) y temperatura de fusión (T_m).	58
Tabla 4.8	Valores de la entalpía de fusión, de la entalpía de cristalización en frío, del porcentaje de cristalinidad y del porcentaje de máxima cristalinidad de las formulaciones.	60
Tabla 4.9	Valores de la temperatura de inicio de degradación ($T_{5\%}$), de la temperatura de la tasa máxima de degradación (T_{deg}) y del porcentaje de masa residual de cada formulación.	62

Tabla 4.10	Valores de los coeficientes lineales de expansión térmica (CLTE) debajo de la T_g , durante la cristalización en frío, y tras cristalizar.	64
Tabla 4.11	Valor del módulo de almacenamiento (E') a distintas temperaturas y de la temperatura de transición vítrea obtenida mediante DMA (T_g^*).	66

1

Introducción

1.1. Contaminación de los plásticos de origen fósil no biodegradables

La contaminación de los polímeros de origen fósil no biodegradables es un gran problema en la actualidad debido a la gran crisis climática que se está viviendo. Son partícipes del aumento de gases de efecto invernadero [1].

Además, este tipo de polímeros absorben radiaciones ultravioleta cuando están en la intemperie, lo que facilita la ruptura de las cadenas poliméricas y la formación de radicales libres que provocan la fragmentación del material y forman microplásticos [2].

Los microplásticos son partículas sólidas cuyo tamaño es igual o inferior a 5 mm, y no solubles en medios acuosos [3]. La forma de éstas es variada, se pueden encontrar, por ejemplo, como microperlas o fibras [4, 5].



Figura 1.1 *Microplásticos. Fuente: referencia [6].*

Afectan negativamente a los ecosistemas terrestres y acuáticos. En el suelo pueden llegar, por ejemplo, a través de tejidos poliméricos empleados en agricultura [7]. A largo plazo pueden generar alteraciones en la calidad del suelo. Según el tamaño, composición y cantidad, la alteración de las propiedades fisicoquímicas será mayor o menor [8].

En el caso de los ecosistemas acuáticos, el origen de los microplásticos va desde efluentes de aguas residuales hasta elementos domésticos de material polimérico [9]. Representan un riesgo para la biodiversidad marina ya que pueden dañar el ADN de las especies [10, 11].

Los polímeros más comunes en este tipo de medios son el polietileno (PE) y polietileno tereftalato (PET). El alto porcentaje de cristalinidad otorga resistencia microbiana, y por lo tanto, dificulta la biodegradación [12].

El crecimiento de los desechos plásticos de origen fósil no biodegradables es exponencial. Según la estadística realizada en 2022 por la “Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OECD)” (figura 1.2), se estima que para 2060, la cantidad de desechos plásticos en el mundo superará los mil millones de toneladas métricas [13].

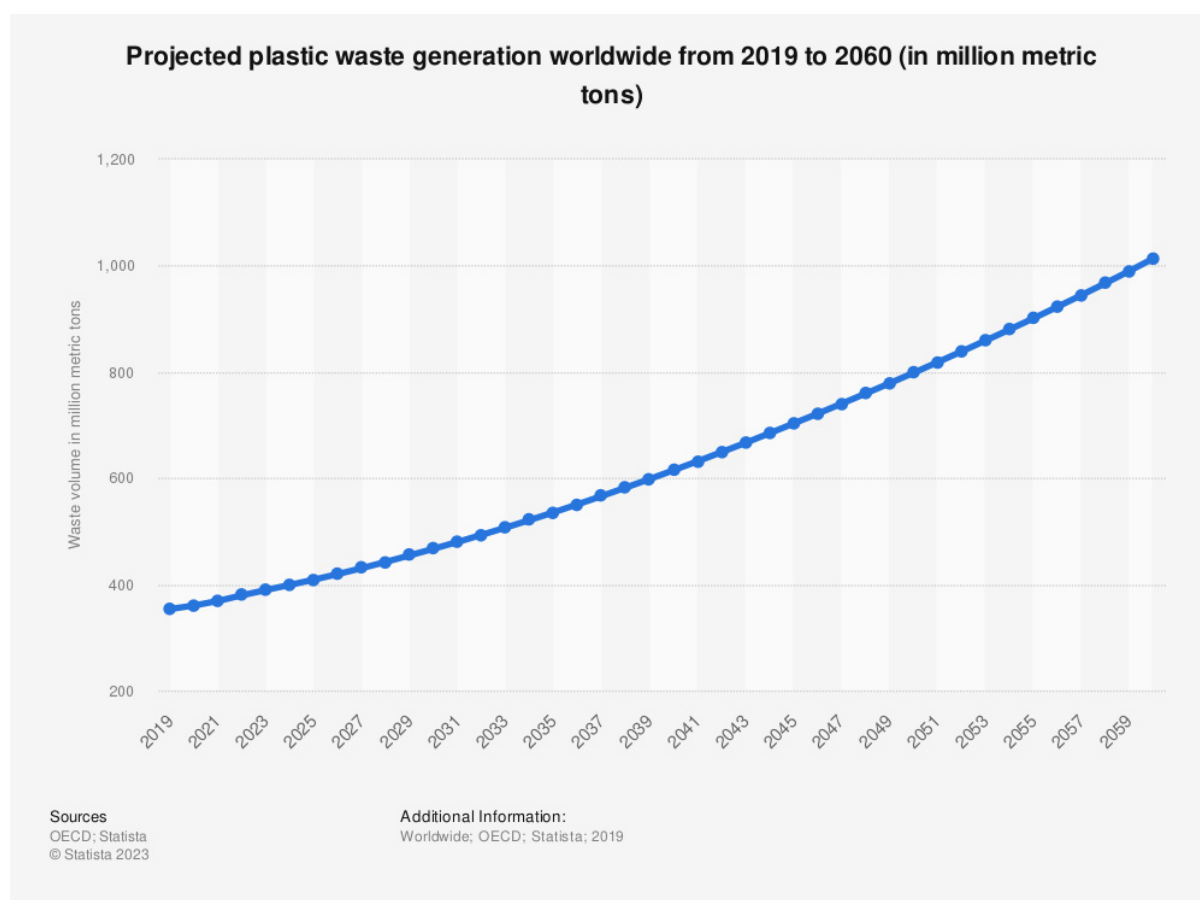


Figura 1.2 Estimación de desechos plásticos de origen fósil no biodegradables. Fuente: referencia [13].

No hay que apartar la vista de estos hechos y es importante investigar nuevos materiales que no provoquen efectos adversos sobre el medio ambiente.

1.2. Biopolímeros en ingeniería

Una gama de materiales que se está investigando para sustituir a los polímeros de origen fósil son los biopolímeros o bioplásticos. Se caracterizan por ser de origen biológico o renovable, biodegradables o ambos [1, 14].

Es importante matizar que la biodegradabilidad depende de la estructura química del material, no de los tipos de recursos empleados para la elaboración del polímero. Por eso, es posible que un polímero de origen biológico no sea biodegradable, y que un polímero derivado del petróleo sea biodegradable [14].

Teniendo esto en cuenta, los polímeros se pueden clasificar en cuatro grupos según su origen y biodegradabilidad: origen renovable y biodegradables, origen renovable y no biodegradables, origen fósil y biodegradables, y origen fósil y no biodegradables. Siendo los dos primeros los correspondientes a los biopolímeros (figura 1.3).

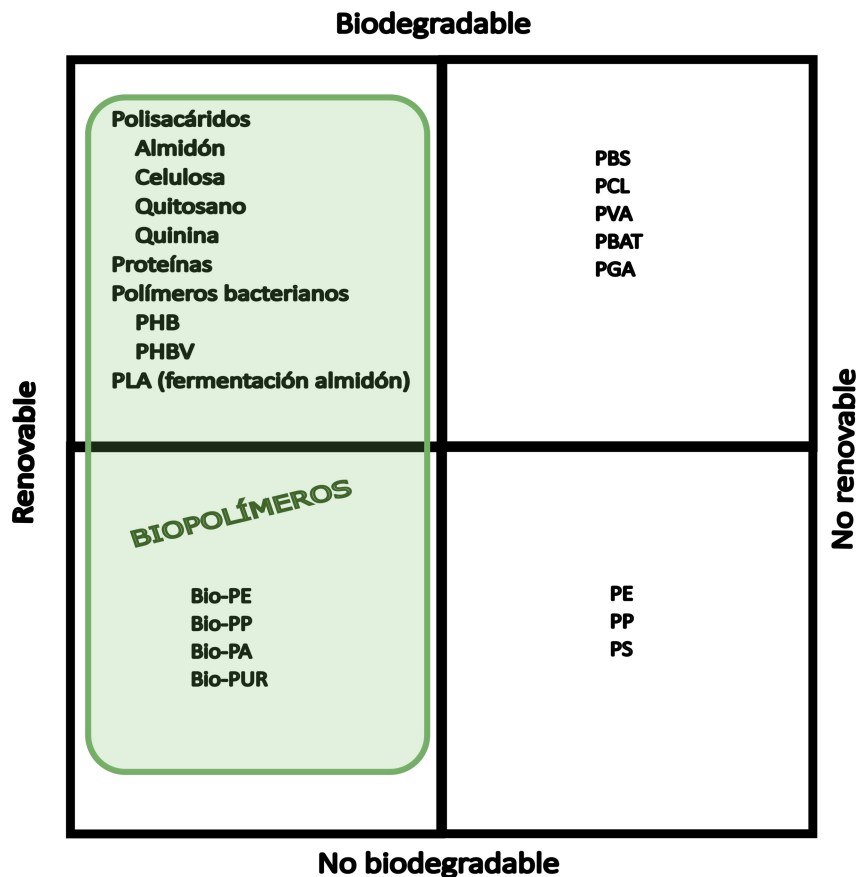


Figura 1.3 Clasificación de los polímeros según su origen y biodegradabilidad con algunos ejemplos. Fuente: referencias [14, 15].

De los dos grupos de biopolímeros, el más atractivo desde el punto de vista ambiental es el de polímeros de origen renovable y biodegradables. Éstos son derivados de fuentes biológicas o renovables, como por ejemplo, plantas y microorganismos; y gracias a ser biodegradables, se pueden descomponer en unidades monoméricas por microorganismos y después se transforman en biomasa, agua, dióxido de carbono y metano. Lo que hace que sean más respetuosos con el medio ambiente [16, 17, 18].

En la figura 1.3 se muestran algunos ejemplos de cada grupo de polímeros según su origen y biodegradabilidad.

Dentro del grupo de polímeros renovables y biodegradables se encuentran: ácido poliláctico (PLA), polihidroxialcaonatos (PHA), celulosa, almidón y el succinato de biopolibutileno de base biológica (bio-PBS) [19].

Dentro del grupo de polímeros de origen natural y no biodegradables se encuentran: biopolietilen tereftalato (bio-PET), biopolietileno (bio-PE) y biopoliuretano (bio-PU) [19].

Dentro del grupo de polímeros de origen fósil y biodegradables se encuentran: policaprolactona (PCL), succinato de polibutileno (PBS) y adipato de polibutileno (PBA) [19].

Dentro del grupo de origen fósil y no biodegradables se encuentran los polímeros tradicionales (figura 1.4).

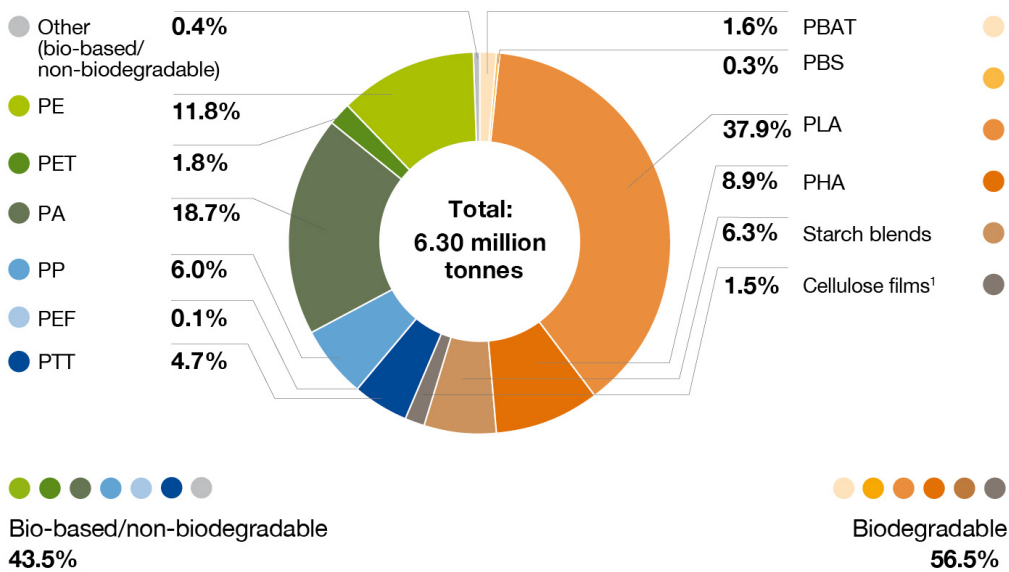


Figura 1.4 Polímeros de origen fósil y no biodegradables. Fuente: referencia [20]

De todos los biopolímeros, cabe destacar el PLA como biopolímero. Sus propiedades le han convertido en uno de los biopolímeros más empleados actualmente y en uno de los grandes candidatos a sustituir los polímeros petroquímicos tradicionales [21, 22].

Se espera que para el año 2027 el PLA alcanzará más del 35 % de la producción global de bioplásticos (figura 1.5).

Global production capacities of bioplastics 2027 (by material type)



Source: European Bioplastics, nova-Institute (2022). More information: www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

Figura 1.5 Mercado de los biopolímeros en 2027. Fuente: referencia [14]

1.3. Tecnología del ácido poliláctico (PLA)

1.3.1. Composición química

El ácido poliláctico es un poliéster alifático termoplástico derivado del ácido láctico (LA) compuesto por grupos laterales éster y metilo. Debido al átomo de carbono asimétrico de la molécula de ácido láctico, ésta puede existir en dos isómeros ópticos: L-lactida y D-lactida. La única diferencia entre ambas es el efecto sobre la luz linealmente polarizada. Mientras que el isómero L gira la luz polarizada hacia la derecha, el isómero D la gira hacia la izquierda [23, 24].

A partir de los isómeros del ácido láctico, se pueden formar tres tipos de dilactida: dímero L(+)-láctico si está formado exclusivamente de isómeros L, dímero D(-)-láctico si solo está formado por isómeros D, y mesodilactida si el dímero está formado por una mezcla de isómeros L y D (figura 1.6)[24].

En caso de que la proporción molar de isómeros L y D sea 1:1, es decir, 50% isómeros L y 50% isómeros D, el dímero formado recibe el nombre de racémico (figura 1.6). Tanto la mesolactida como la dilactida son ópticamente inactivos y no producen efecto sobre la luz linealmente polarizada [24].

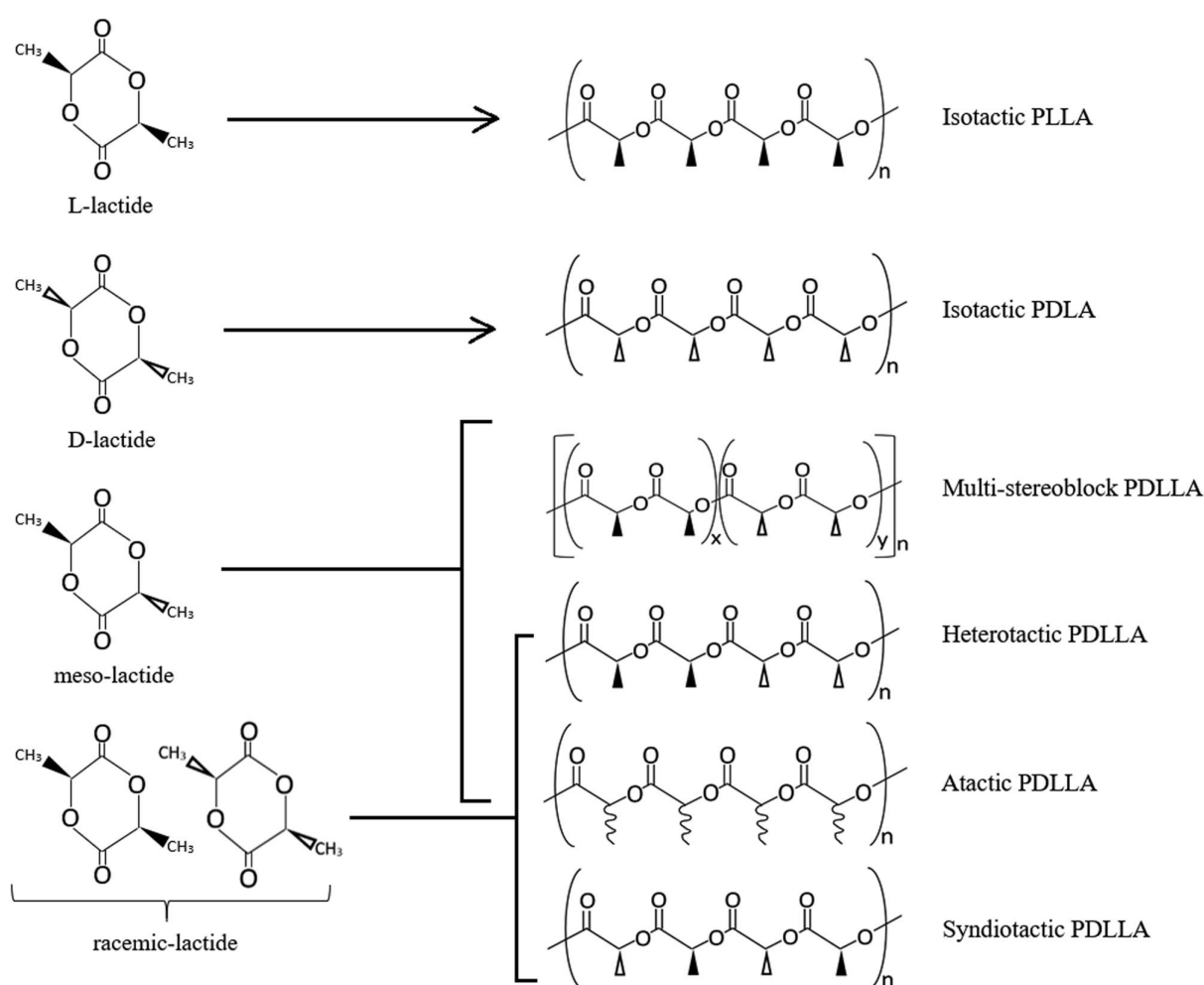


Figura 1.6 Isómeros de lactida y formas estereoquímicas de PLA. Fuente: referencia [25]

1.3.2. Síntesis

Del ácido láctico (LA)

El ácido láctico (LA) es fabricado industrialmente mediante fermentación anaeróbica de productos agrícolas, como, trigo, patatas remolacha azucarera, maíz y melaza de azúcar. El almidón y los azúcares son convertidos en ácido láctico mediante fermentación bacteriana con la utilización de bacterias del ácido láctico (LAB). La bacteria *Lactobacillus helveticus* es la que se utiliza normalmente y produce una mezcla racémica de LA [26].

También, se puede obtener de la fermentación de la celulosa del algodón y de desechos agrícolas al convertir la lignina, el xilano, el arabino y el glicano en LA; y de la lactosa [26].

Del ácido poliláctico (PLA)

El ácido poliláctico se puede sintetizar principalmente a través de tres métodos: polimerización por condensación directa, condensación azeotrópica por deshidratación y polimerización por apertura de anillo (ROP) (figura 1.7) [15].

La polimerización por condensación directa consta de dos pasos. En el primer paso se forman oligómeros de bajo peso molecular (o prepolímeros), y en el segundo paso se forman polímeros de mayor peso molecular gracias a agentes de acoplamiento. Ambos pasos son reversibles y producen agua como elemento residual. Es muy importante eliminar ese agua residual y conforme aumenta el peso molecular del polímero, y su viscosidad, más complicado es eliminar ese agua residual. Este método es ideal para producir PLAs de bajo peso molecular [15].

La condensación azeotrópica por deshidratación es una variante del método de polimerización directa por condensación directa. Mejora la eficiencia de eliminación de agua usando una solución azeotrópica. Esta solución azeotrópica es un solvente orgánico de alto punto de ebullición. El agua es eliminada y se produce la esterificación. Las propiedades finales del PLA dependerán del solvente seleccionado. Este método permite obtener PLAs de alto peso molecular [15].

La polimerización por apertura de anillo es el método más utilizado a nivel industrial. En este método, el ácido láctico se transforma en un prepolímero de bajo peso molecular, que a su vez se convierte en su dímero cíclico o lactida gracias a una despolimerización controlada. La lactida, después de un proceso de purificación, es sometida a un proceso de polimerización por apertura de anillo para producir PLA con un peso molecular controlado. Para controlar la reacción se emplean catalizadores. El más investigado es el octoato por su alta eficiencia catalítica. Este método puede ocurrir a través de mecanismos diferentes: cationónico, aniónónico e inserción por coordinación. El tipo de mecanismo dependerá del catalizador usado [15].

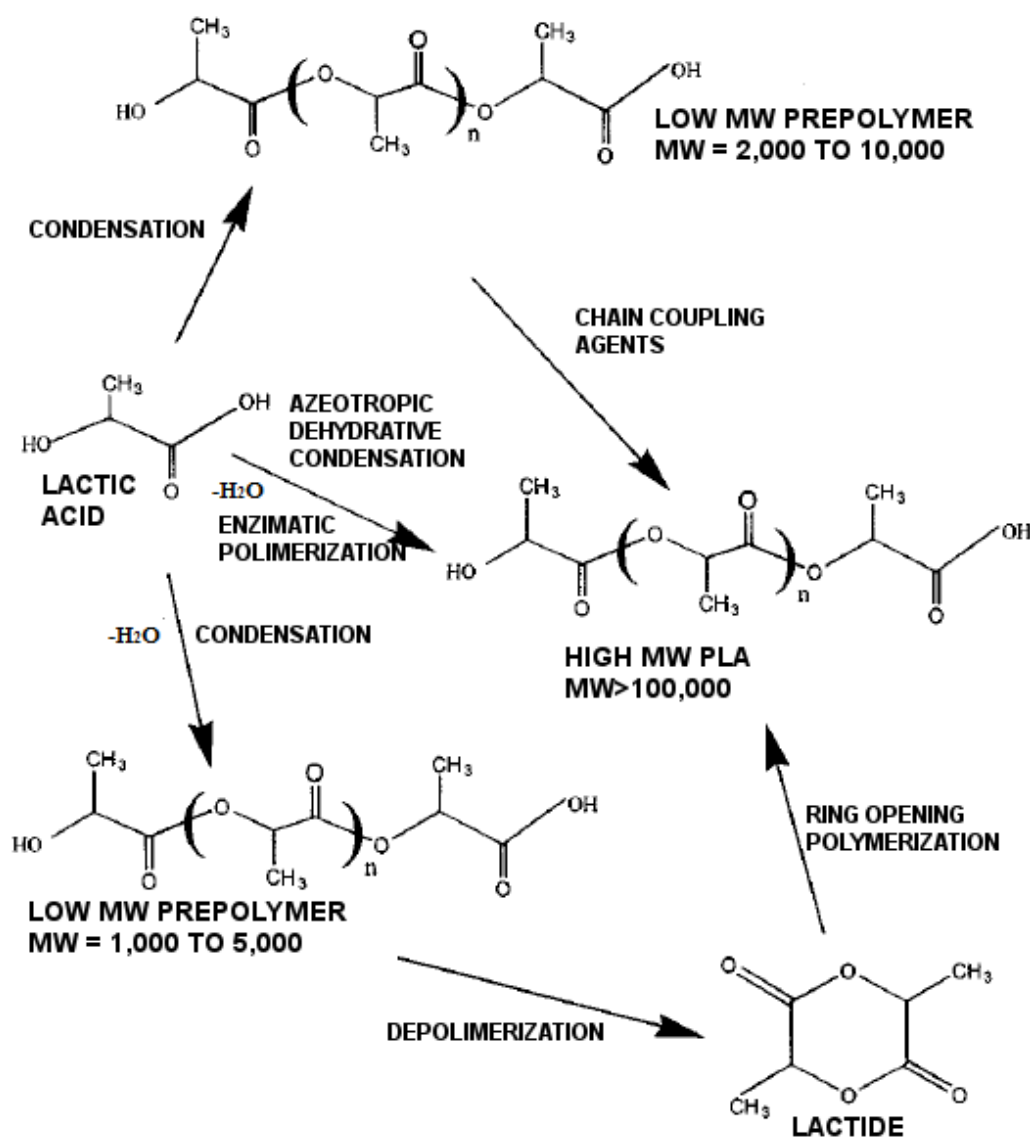


Figura 1.7 Esquema de las rutas de síntesis del PLA. Fuente: referencia [27]

1.3.3. Propiedades

Mecánicas

El PLA (ácido poliláctico) es un polímero de origen biológico con un enorme potencial para sustituir a los plásticos derivados del petróleo debido a su rigidez y resistencia. Este material posee características mecánicas versátiles que abarcan desde la elasticidad hasta la rigidez y alta resistencia. La diversidad de propiedades se logra gracias a múltiples factores, tales como la estructura del polímero, la formulación del material, la orientación, la cristalinidad y el peso molecular. Presenta una resistencia máxima a la rotura a tracción de 50 – 70 MPa y un alargamiento a la rotura de alrededor del 4% [28, 29].

Térmicas

En estado sólido, el PLA puede ser amorfo o semicristalino, dependiendo de la estereoquímica y la historia térmica. En el caso de los PLA amorfos, la transición vítrea (T_g) determina la temperatura máxima de uso para la mayoría de las aplicaciones comerciales. En el caso de los PLA semicristalinos, tanto la T_g , situada alrededor de los 58 °C, como el punto de fusión (T_m), que se encuentra entre los 130 y 230 °C según la estructura, son importantes para determinar las temperaturas de uso en diversas aplicaciones [29].

Cristalinidad

El porcentaje de isómeros L y D en el ácido poliláctico afecta a las propiedades de cristalinidad del ácido poliláctico, un parámetro importante en el procesado. Por eso, es importante tenerlo en cuenta en la composición química del PLA. Generalmente los grados comerciales de PLA presentan más de un 90% de isómeros L. Un contenido de isómeros D superior al 10% conlleva dificultades para que el PLA cristalice. Esto es debido a que una alta concentración de isómeros D produce más regiones amorfas y menos cristalinas. [30, 31].

Como se verá el capítulo 3, las probetas empleadas para la caracterización han sido procesadas por inyección. Es muy importante que el PLA cristalice para conseguir piezas con buenas propiedades mecánicas [32].

1.3.4. Aplicaciones

Son diversas las aplicaciones del PLA (figura 1.8) [33, 34]:

- Embalaje. Envases para frutas, verduras y ensaladas.
- Alimentación y restauración. Cubertería desechable, films para envases de alimentos perecederos y recubrimientos antimicrobianos.
- Biomedicina. Anclajes de sutura, tornillos y clavos de fijación ósea, dispositivos de administración de fármacos, e implantes de tejidos blandos.
- Ingeniería de tejidos. Impresión 3D de tejidos para tratamiento de enfermedades cardiovasculares.
- Fabricación aditiva. Material para filamento.
- Otras. Elementos para agricultura, componentes para automoción, material para la industria textil y la industria electrónica.



Figura 1.8 Aplicaciones del PLA. Fuente: referencia [34]

1.4. Mejora de las propiedades dúctiles del PLA

El bajo porcentaje de alargamiento a la rotura del PLA limita su uso para aplicaciones industriales. Por este motivo, se han desarrollado diversos mecanismos para mejorarlo. Los principales son: “blends” o mezclas físicas, copolimerización o mezclas químicas, y plastificación.

1.4.1. “Blends” (mezclas físicas)

Los “blends” o mezclas físicas son nuevos polímeros formados a partir de la granza de dos o más polímeros diferentes. La unión de los polímeros de partida se realiza mezclando las granzas en estado fundido. Por esa razón, un parámetro importante a tener en cuenta es la miscibilidad de los componentes del nuevo polímero. En caso de inmiscibilidad, es necesaria la incorporación de agentes compatibilizantes. [35].

- Ejemplos de mezclas miscibles son: PP-PC, PVC-ABS, PE-PTFE [36].
- Ejemplos de mezclas inmiscibles son: PA-ABS, PA-EPDM, PA-PPO y PP-PA [37].

Los polímeros de cadena flexible, como la poli(ϵ -caprolactona) (PCL), el poli(ácido glicólico) (PGA), el poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) y el poli(etileno-co-acetato de vinilo) (EVA), se destacan como los modificadores más prometedores del PLA [38].

Broz *et al.* encontraron un aumento significativo en el alargamiento a la rotura para la mezcla con un 60 % en peso de PCL, acompañado de una disminución del módulo de elasticidad y la resistencia a la tracción [39].

Jiang *et al.* demostraron que un contenido de PBAT entre el 5 y el 20 % en peso provoca una disminución en la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad; por el contrario, aumentan el alargamiento a la rotura y la tenacidad [40].

1.4.2. Copolimerización (mezclas químicas)

La copolimerización es la formación de un polímero a partir de dos o más monómeros diferentes enlazados entre sí mediante enlaces covalentes [41]. En la figura 1.9 se muestran los tipos de copolímeros: alternantes, aleatorios, de bloque, y de injerto [35].

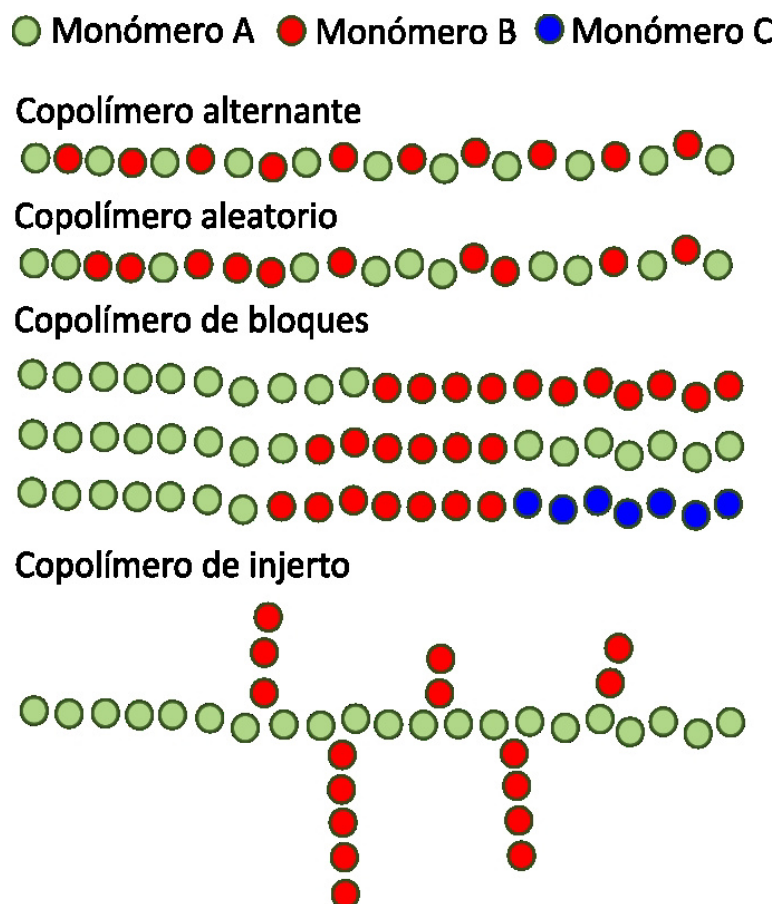


Figura 1.9 Tipos de copolímeros. Fuente: adaptada de la referencia [35].

Este mecanismo se ha aplicado en diversas investigaciones para mejorar la compatibilidad de los “blends” de PLA, de este modo, los copolímeros actúan como agentes compatibilizantes [42].

Yoon *et al.* investigaron las propiedades mecánicas de blends de PLLA/PHB a una proporción de 50:50 % en peso. Copolímeros tribloque PLLA-PEG-PLLA y copolímeros dibloque PEG-PLLA fueron añadidos en 2 % y en 5 % en peso a modo de agentes compatibilizantes. Realizando una comparativa de la misma mezcla sin los copolímeros de PLA, se obtuvo que aquellas mezclas con los copolímeros tenían mejores resultados de alargamiento máximo a la rotura, resistencia a la tracción y tenacidad [43].

Maglio *et al.* reportaron en una de sus investigaciones que añadir alrededor de un 4% en peso de copolímero tribloque PLA-PCL-PLA en un "blend" de PLA/PCL de concentración 70:30% en peso conlleva a una mejora en la ductilidad del "blend". Se consiguió aumentar el alargamiento a la rotura un 53%, siendo el valor del alargamiento de la mezcla sin el copolímero de un 2% [44].

1.4.3. Plastificación

La plastificación consiste en añadir un plastificante al polímero para mejorar su procesado y su flexibilidad. Además, la adición de plastificantes disminuye la viscosidad en estado fundido, el módulo de elasticidad y la temperatura de transición vítrea (T_g). Generalmente, los plastificantes son sustancias no volátiles. Para asegurar la compatibilidad, la diferencia de los parámetros de solubilidad no debe ser muy elevada [35].

Por otro lado, es importante el porcentaje en peso añadido. Si no es suficiente, se pueden empeorar las propiedades dúctiles del material realizando un efecto de antiplastificación. El umbral requerido para activar los mecanismos de deformación plástica suele estar en el 10%. Por debajo, es muy probable que ocurra antiplastificación (figura 1.10) [35].

Hay tres teorías sobre los plastificantes [35]:

- Teoría de la lubricación. Los plastificantes permiten que las cadenas deslicen entre sí con mayor facilidad, actuando así como lubricantes internos (figura 1.10).
- Teoría del gel. En polímeros amorfos polares como el PVC, añadir plastificantes debilita las diversas fuerzas de atracción intermolecular. Para ello, se forman un gel que hincha las partículas del polímero
- Teoría del volumen libre. Añadir plastificantes aumenta el volumen libre del polímero.

Existen varios tipos de plastificantes: ftalatos (ésteres del ácido ftálico), fosfatos (triaril y alquilaril fosfatos), adipatos (ésteres del ácido adípico), sebacatos (ésteres del ácido sebácico), timelitatos (ésteres del ácido trimetílico), y poliésteres (condensación entre diol y ácido dicarboxílico) [35].

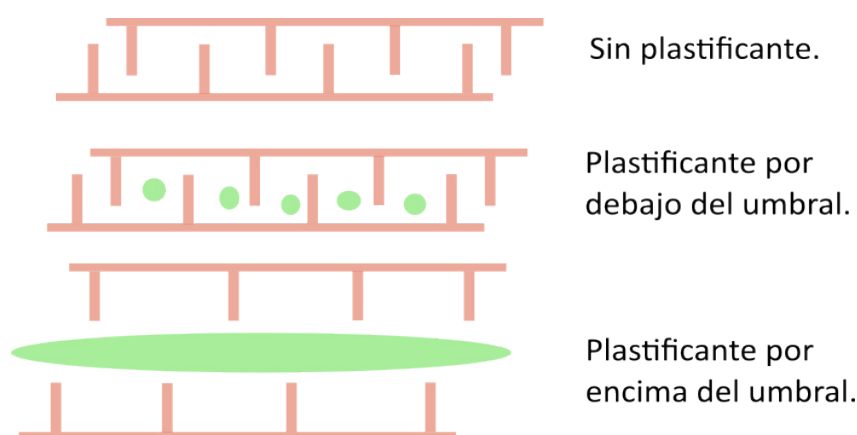


Figura 1.10 Esquema del mecanismo de plastificación: en rojo, la cadena polimérica; en verde, el plastificante.

Uno de los plastificantes más eficaces para el PLA es el polipropilenglicol (PPG). Añadir al material base un 12,5 % en peso aumenta el alargamiento a la rotura sin variar mucho la resistencia a la tracción [45].

En la investigación realizada por Litauzszki *et al.* se caracterizaron formulaciones de PLA plastificado con ácido láctico oligomérico (OLA) y con dioctilo adipato (DOA), y evaluaron la influencia del porcentaje de D-lactida. Los mayores alargamientos a la rotura se obtuvieron en las muestras con mayor porcentaje de D-lactida (12 %) y mayores porcentajes de plastificante (12 %) [46].

Biardo *et al.* plastificaron el PLA con citrato de acetiltri-n-butilo (ATBC) y poli(etilenglicol) (PEG) de distinto peso molecular (PEG400, PEG1500 y PEG10000), ambos con distintos porcentajes en peso. Los máximos alargamientos a la rotura se obtuvieron con un 10 % en peso de PEG400, 20 % en peso de PEG1500, 20 % en peso de PEG10000 y 15 % en peso de ATBC [47].

En la actualidad, con el fin de crear nuevas formulaciones sostenibles de materiales basados en PLA, se están estudiando plastificantes ecológicos como alternativa a los plastificantes de origen petroquímico. Un ejemplo de plastificantes de origen petroquímico son los ftalatos empleados para plastificar el PVC [48].

Bruster *et al.* probaron limoneno y mirceno como plastificantes de origen biológico [49]. Chaochanchaikul *et al.* evaluaron la influencia del aceite de soja ozonizado en la tenacidad [50].

Domínguez-Candela *et al.* probaron la epoxidación del aceite de semilla de chía (ECO) para mejorar la ductilidad y las propiedades térmicas [51]. Llanet *et al.* investigaron los isómeros del maleato de dibutilo (DBM) y el fumarato de dibutilo como plastificantes biodegradables [52].

Continuando con esta línea de investigar plastificantes ecológicos, este trabajo final de máster investiga la influencia de plastificantes de la familia de los tartratos y de los tocoferoles en las propiedades del PLA. El PLA y los plastificantes seleccionados son ésteres, por lo que teóricamente debe haber buena compatibilidad entre ellos.

1.5. Tartratos (ésteres del L-ácido tartárico)

El ácido L-tartárico es un componente abundante en muchas frutas, como las uvas y los plátanos, y tiene un ligero sabor astringente y refrescante. Es uno de los principales ácidos que se encuentran en el vino [53]. En la figura 1.11 se muestra su molécula.

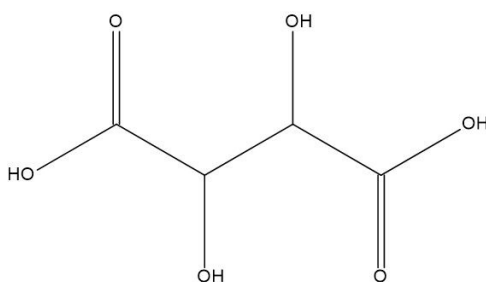


Figura 1.11 Molécula de ácido tartárico. Fuente: adaptada de la referencia [54].

Es producido mediante hidrólisis ácida del tartrato de calcio, que se obtiene como subproducto durante la producción de vino. Se añade a otros alimentos para darles un sabor ácido y normalmente se utiliza junto con otros ácidos, como el ácido cítrico y el ácido málico. Por ejemplo, se pueden encontrar como aditivos en refrescos y en caramelos. El ácido tartárico ópticamente activo se utiliza para la resolución quiral de aminas y también como catalizador asimétrico [53].

Los tartratos se obtienen principalmente a partir del ácido tartárico mediante una reacción de esterificación catalizada por ácido de alcoholes primarios y secundarios apropiados (figura 1.12) [55].

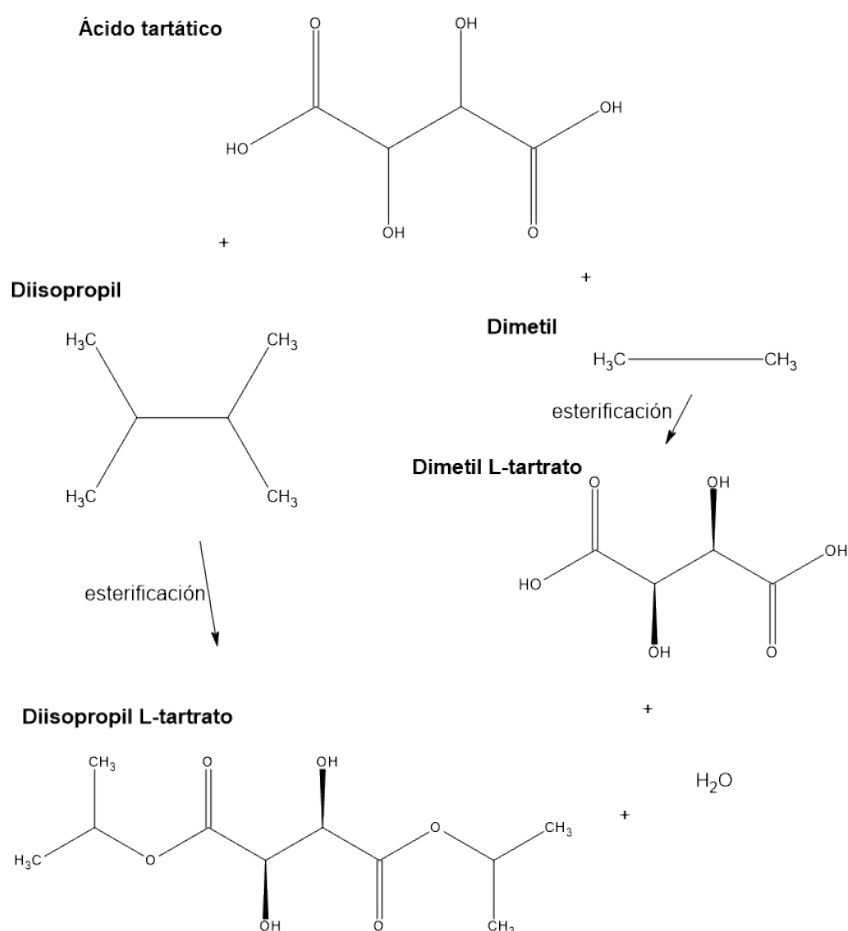


Figura 1.12 Síntesis de las moléculas de DIPT y DMT. Fuente: adaptadas de la referencia [54].

Son usados en reacciones estereoselectivas como agentes ligantes, con el fin de separar mezclas racémicas; en la síntesis de sustancias biológicamente activas en el campo de la medicina; para determinar la disposición espacial entre dos átomos de carbono contiguo; y como unidades monoméricas y copoliméricas para producir materiales poliméricos biodegradables [55].

Gomez-Caturla *et al.* obtuvieron buenos resultados de plastificación con dietil L-tartrato (DET) [56].

Zawada *et al.* en su investigación sobre ésteres derivados del ácido tartárico obtuvieron buenos resultados de plastificación con ésteres con grupos alquilos cortos (metilo, etilo, n-butilo) [57].

Los empleados en el TFM como plastificantes del PLA son: diisopropil L-tartrato (DIPT) y dimetil L-tartrato (DMT).

1.6. Tocoferoles (ésteres de la vitaminas E)

La vitamina E tiene acciones biológicas relevantes: propiedades antioxidantes, propiedades antiinflamatorias, inhibición de la agregación plaquetaria, preservación de la integridad de la membrana celular. Estas propiedades tienen efectos positivos sobre el sistema inmunológico, la salud ósea, la protección de la piel, enfermedades relacionadas con la edad, y el cáncer [58].

Se puede encontrar esta vitamina en productos alimenticios como aceites vegetales, frutas, semillas y frutos secos . Existen ocho formas (figura 1.13), cuatro con cadenas laterales saturadas (α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol) y cuatro con cadenas laterales insaturadas (α -tocotrienol, β -tocotrienol, γ -tocotrienol, δ -tocotrienol) [59].

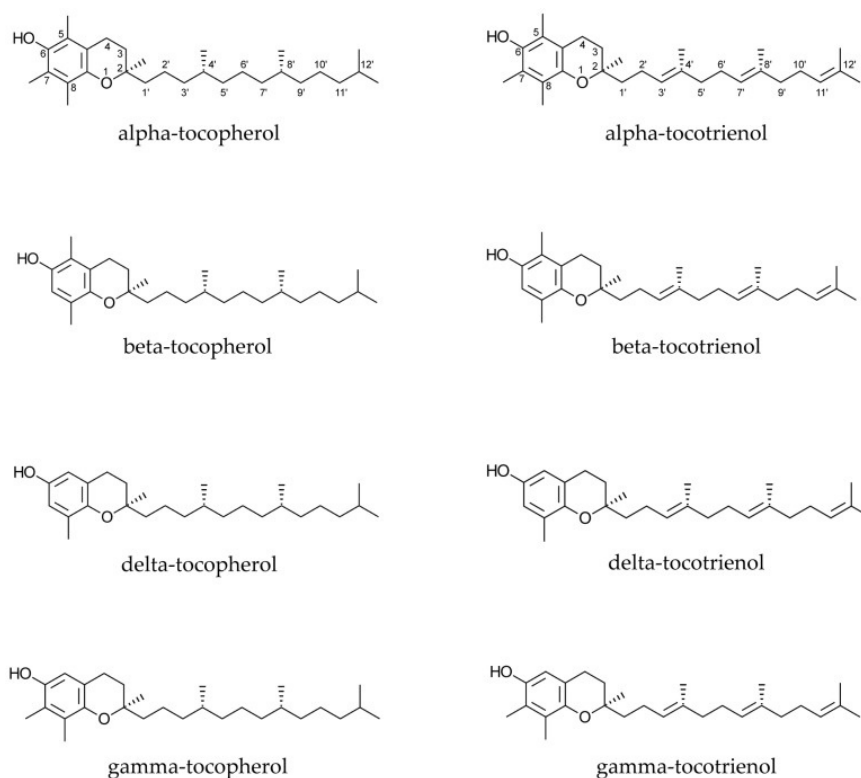


Figura 1.13 Moléculas de los tipos de tocoferoles y de tocotrienoles. Fuente: referencia [60].

Los derivados éster de vitamina E, como el acetato y el succinato, se sintetizan empleando principalmente métodos químicos y enzimáticos en el cual se usa un ácido de Lewis y una base orgánica como catalizadores [61]. En la figura 1.14 se muestra como se sintetizan los tocoferoles acetato y succinato.

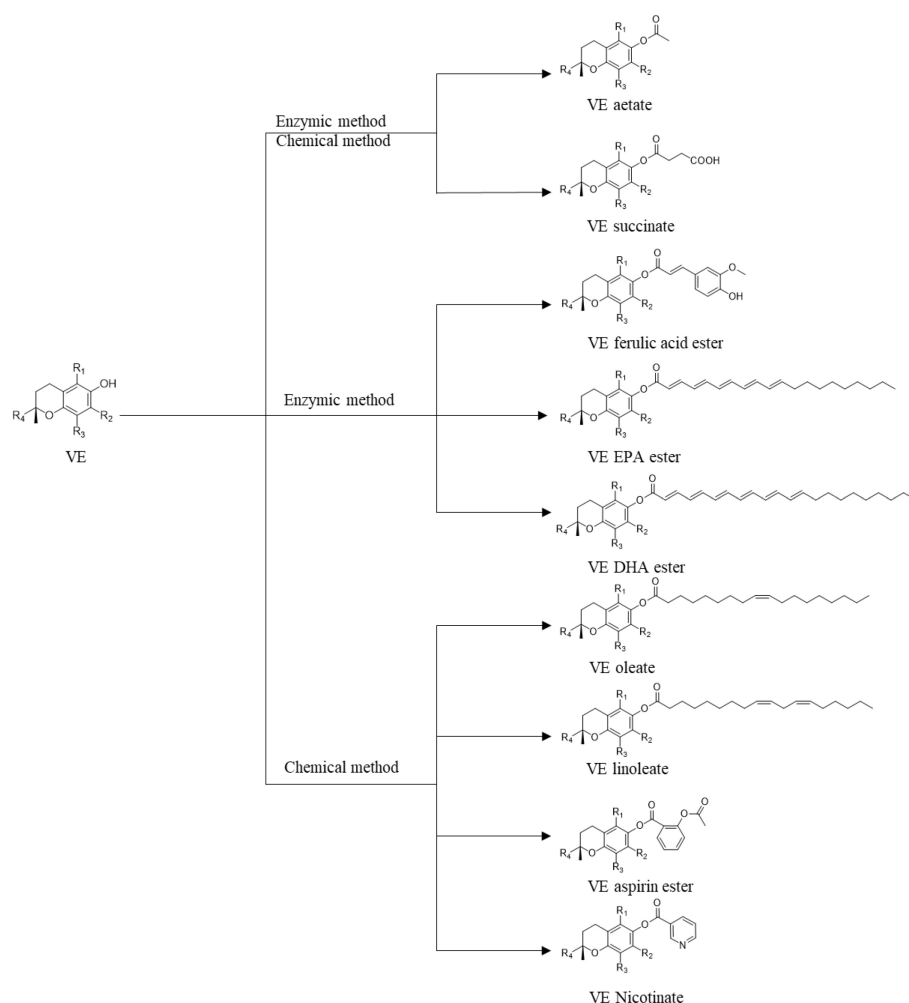


Figura 1.14 Síntesis de los ésteres de la vitamina E. Fuente: referencia [61].

Es utilizada como aditivo alimentario o complemento dietético; en productos biomédicos para cicatrización de heridas y en implantes de UHMWPE. Además, se están investigando nuevas aplicaciones en el campo de los biomateriales. Por ejemplo, recubrimientos de implantes óseos, sistemas de administración de fármacos y la regeneración de tejidos tanto duros como blandos. [58].

Jiang *et al.* emplearon α -tocoferol como aditivo en films de PLA-PHB para mejorar las propiedades antioxidantes y alargar la vida útil de los melocotones envasados [62].

Los empleados en el TFM como plastificantes del PLA son: DL- α -Tocoferol acetato (TOAC), D- α -Tocoferol succinato (TOSU). El primer éster es un aceite a temperatura ambiente, y el segundo es un polvo sólido a temperatura ambiente; siendo este último más estable [63].

1.7. Motivación y finalidad del TFM

Motivado por el impacto negativo sobre el medio ambiente que generan actualmente los plásticos, y la necesidad de desarrollar nuevos materiales sostenibles, este trabajo final de máster tiene como finalidad desarrollar nuevas formulaciones ecoeficientes basadas en PLA mejorando las propiedades dúctiles mediante plastificantes ecológicos de la familia de los tartratos y de los tocoferoles.

2

Hipótesis y objetivos

2.1. Hipótesis

La pregunta que inicia este trabajo de investigación es: ¿los plastificantes ecológicos de la familia de los tartratos y de los tocoferoles mejoran las propiedades dúctiles del PLA?

Dando respuesta a la pregunta anterior formulada, se establece la siguiente hipótesis: los plastificantes ecológicos de la familia de los tartratos y de los tocoferoles sí mejoran las propiedades dúctiles del PLA.

2.2. Objetivos

2.2.1. Objetivo general

Mejorar las propiedades dúctiles del PLA mediante el uso de plastificantes ecológicos de la familia de los tartratos y de los tocoferoles para su uso en aplicaciones industriales.

2.2.2. Objetivos particulares

1. Desarrollar las formulaciones definiendo el porcentaje de plastificante.
2. Caracterizar mecánicamente las probetas mediante:
 - Ensayo de tracción.
 - Ensayo de impacto Charpy.
 - Ensayo de dureza.
3. Caracterizar térmicamente las probetas mediante:
 - Calorimetría diferencial de barrido (DSC).
 - Análisis termogravimétrico (TGA)
4. Caracterizar termo-mecánicamente las probetas mediante:
 - Análisis termo-mecánico (TMA).
 - Análisis dinámico-mecánico (DMA).

5. Estudiar los grupos funcionales mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
6. Estudiar la microestructura de las formulaciones mediante microscopía electrónica de barrido (FESEM).
7. Analizar teóricamente la miscibilidad entre el PLA y cada plastificante.

2.2.3. Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la Agenda 2030

La Agenda 2030 plantea 17 objetivos con 169 metas de carácter económico, social y ambiental [64, 65]. Este trabajo de fin de máster pretende cumplir principalmente con los siguientes objetivos y las siguientes metas:

- “Objetivo 6. Garantizar la disponibilidad y la gestión sostenible del agua y el saneamiento para todos.”
 - “Meta 6.3. De aquí a 2030, mejorar la calidad del agua reduciendo la contaminación, eliminando el vertimiento y minimizando la emisión de productos químicos y materiales peligrosos, reduciendo a la mitad el porcentaje de aguas residuales sin tratar y aumentando considerablemente el reciclado y la reutilización sin riesgos a nivel mundial”.

El PLA y los plastificantes, al no ser de origen petroquímicos, sus residuos no contaminan el agua.

- “Objetivo 9. Construir infraestructuras resilientes, promover la industrialización inclusiva y sostenible y fomentar la innovación.”
 - “Meta 9.4. De aquí a 2030, modernizar la infraestructura y reconvertir las industrias para que sean sostenibles, utilizando los recursos con mayor eficacia y promoviendo la adopción de tecnologías y procesos industriales limpios y ambientalmente racionales, y logrando que todos los países tomen medidas de acuerdo con sus capacidades respectivas.”

Los nuevos materiales permitirán la creación de aplicaciones industriales sostenibles al ser de origen natural y biodegradables.

- “Meta 9.5. Aumentar la investigación científica y mejorar la capacidad tecnológica de los sectores industriales de todos los países, en particular los países en desarrollo, entre otras cosas fomentando la innovación y aumentando considerablemente, de aquí a 2030, el número de personas que trabajan en investigación y desarrollo por millón de habitantes y los gastos de los sectores público y privado en investigación y desarrollo”.

El trabajo de fin de máster es una investigación científica de nuevos materiales para que puedan ser utilizados en la industria sin generar residuos perjudiciales para el medio ambiente.

- “Objetivo 12. Garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles.”
 - “Meta 12.2. De aquí a 2030, lograr la gestión sostenible y el uso eficiente de los recursos naturales”.

Se busca obtener nuevos materiales explotando de manera sostenible y eficiente los recursos naturales que permiten obtener el PLA y cada uno de los plastificantes estudiados.

- “Objetivo 14. Conservar y utilizar sosteniblemente los océanos, los mares y los recursos marinos para el desarrollo sostenible”.
 - “Meta 14.1. De aquí a 2025, prevenir y reducir significativamente la contaminación marina de todo tipo, en particular la producida por actividades realizadas en tierra, incluidos los detritos marinos y la polución por nutrientes”.

Se quiere desarrollar formulaciones de materiales poliméricos que no generen microplásticos ni algún otro tipo de contaminación marina ni terrestre.



Figura 2.1 ODS que busca cumplir el TFM.

3

Metodología

3.1. Materiales

3.1.1. Ácido poliláctico (PLA)

El PLA empleado como material base de las formulaciones es de grado comercial comercial “Purapol L130” y suministrado en granza por la empresa “Corbion purac”. Presenta una densidad de 1,24 g/ml, un peso molecular de 72 g/mol, y un 99% de isómeros L.

3.1.2. Plastificantes ecológicos de la familia de los tartratos

Diisopropil L-tartrato (DIPT)

El diisopropil L-tartrato (DIPT), con número CAS 2217-15-4, ha sido suministrado por la empresa “Sigma-Adrich” en estado líquido con una densidad de 1,114 g/ml y un peso molecular de 234,25 g/mol.

Dimetil L-tartrato (DMT)

El dimetil L-tartrato (DMT), con número CAS 608-68-4, ha sido suministrado por la empresa “Sigma-Adrich” en estado sólido con una densidad de 1,234 g/ml y un peso molecular de 178,14 g/mol.

3.1.3. Plastificantes ecológicos de la familia de los tocoferoles

DL- α -Tocoferol acetato (TOAC)

El DL- α -Tocoferol acetato (TOAC) con número CAS 7695-91-2, ha sido suministrado por la empresa “Sigma-Adrich” en estado líquido viscoso con una densidad de 0,960 g/ml y un peso molecular de 472,74 g/mol.

D- α -Tocoferol succinato (TOSU)

El D- α -Tocoferol succinato (TOSU), con número CAS 4345-03-3, ha sido suministrado por la empresa “Sigma-Adrich” en polvo con una densidad de 1,002 g/ml y un peso molecular de 538,78 g/mol.

3.2. Desarrollo de las formulaciones

Las composiciones de las formulaciones se han desarrollado tomando como referencia las conclusiones del artículo de investigación realizado por Gomez-Caturla *et al*, donde se concluyó que la cantidad óptima de DET (dietil L-tartrato), otro plastificante de la familia de los tartratos, es del 20 % en peso [56].

Tabla 3.1 Porcentaje en peso (%p/p) de la composición de las formulaciones desarrolladas de ácido poliláctico (PLA) plastificado con los plastificantes de la familia de los tartratos (DIPT y DMT), y con los plastificantes de la familia de los tocoferoles (TOAC y TOSU)

Muestra	PLA (%p/p)	DIPT (%p/p)	DMT (%p/p)	TOAC (%p/p)	TOSU (%p/p)
PLA	100	-	-	-	-
PLA/20DIPT	80	20	-	-	-
PLA/20DMT	80	-	20	-	-
PLA/20TOAC	80	-	-	20	-
PLA/20TOSU	80	-	-	-	20

3.3. Procesado de las muestras

Previamente a la preparación de las muestras para su procesado, el PLA se ha secado a 40 °C durante 48 h en un horno para eliminar la humedad residual. Tras el secado del PLA, se han preparado para el procesado las formulaciones siguiendo las composiciones de la tabla 3.1.



Figura 3.1 Horno.

Después, se ha extruido cada formulación en una extrusora de doble husillo de marca “Xplore”, modelo “MC 15 HT”, y suministrada por la empresa “Xplore” (Sittard, Países Bajos). Se ha empleado una temperatura de extrusión ha sido de 180 °C y una velocidad de rotación de los husillos de 100 rpm. Antes de extruir la mezcla, se realiza una espera de 1 min para asegurar mayor homogeneidad.

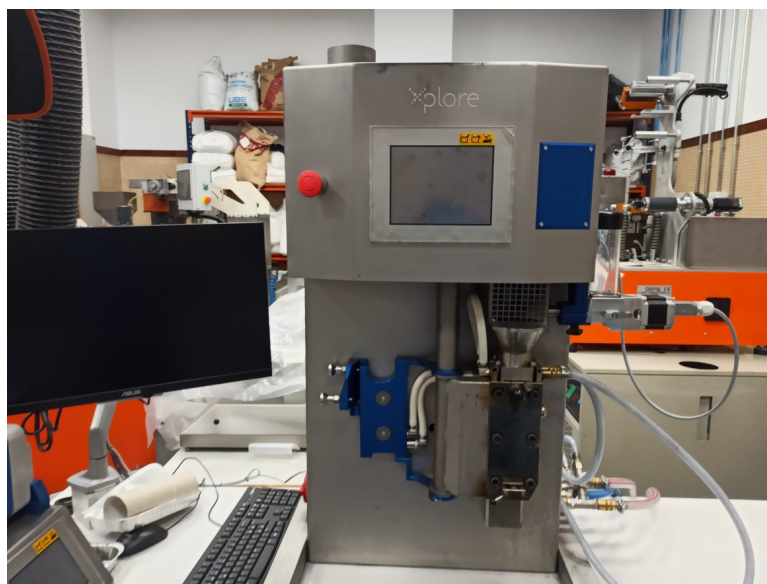


Figura 3.2 *Micro extrusora “Xplore MC 15 HT”.*

Seguidamente, se han inyectado las probetas normalizadas para ensayo de tracción y para ensayo de impacto Charpy empleando una micro inyectora de la marca “Xplore”, modelo “IM 12”, y suministrada por la empresa “Xplore” (Sittard, Países Bajos). Se ha empleado una temperatura de inyección de 190 °C y una presión de inyección de 8 bar.

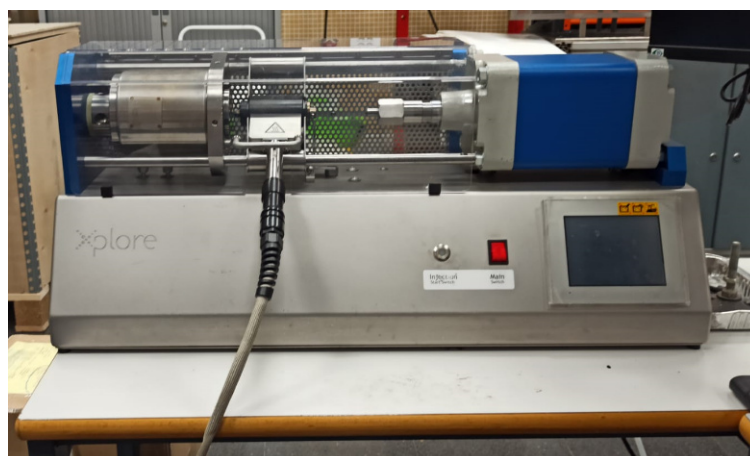




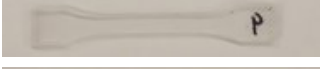

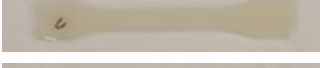
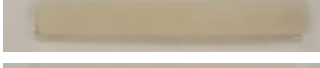
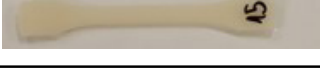
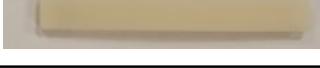


Figura 3.3 *Micro inyectora “Xplore MC IM 12”.*

En la tabla 3.2 se muestran las probetas resultantes del procesado. El tamaño de las probetas de tracción es 75x4x2 mm³, y la dimensión de las probetas de ensayo Charpy es de 80x10x4 mm³.

Tabla 3.2 *Probetas para ensayo de tracción y para ensayo de impacto Charpy resultantes del procesado.*

Muestra	Probetas para ensayo de tracción	Probetas para ensayo de impacto Charpy
PLA		
PLA/20DIPT		
PLA/20DMT		
PLA/20TOAC		
PLA/20TOSU		

3.4. Caracterización de las muestras

3.4.1. Caracterización mecánica

Ensayo de tracción



Figura 3.4 *Equipo de ensayo de tracción.*

El comportamiento a tracción de las formulaciones se obtuvo según la norma UNE-EN ISO 527-1 en una máquina de ensayo universal de marca “ibertest”, modelo “DUOTRAC 10/1200”, y suministrado por la empresa “ibertest” (Madrid, España). Se ensayaron 5 probetas a una velocidad de ensayo de 15 mm/min y con una célula de carga de 10 kN. Posteriormente, se calculó el promedio y la desviación estándar de los resultados.

Ensayo de impacto Charpy

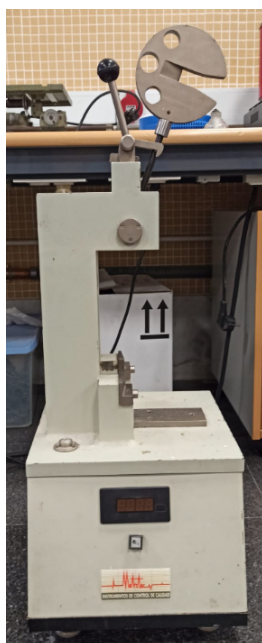


Figura 3.5 Equipo de ensayo de impacto Charpy con el péndulo de 6 J.



Figura 3.6 Péndulo de 1 J para equipo de ensayo de impacto Charpy.

El comportamiento frente a impacto se evaluó según la norma UNE-EN ISO 179-1 en una máquina de impacto Charpy de la marca “Metrotec”, modelo “PIT-25” y suministrado por la empresa “Metrotec” (Gipuzkoa, España). Las probetas fueron entalladas mecánicamente con una entalla tipo “V” y un radio de 0,25 mm, y se realizaron 5 mediciones a temperatura ambiente con un péndulo de 1 J de la misma marca, modelo, y empresa de suministro que la máquina de impacto Charpy. Después, se tomó la media y la desviación estándar de los resultados.

Ensayo de dureza



Figura 3.7 *Durómetro.*

La dureza de las muestras se ha obtenido siguiendo la norma UNE-EN ISO 868 en un durómetro de la marca “JBA”, modelo ‘673-D’ y suministrado por la empresa “Instruments J. Bot, S.A.” (Barcelona, España). Se ha aplicado la escala Shore D, y se han tomado 5 mediciones en 5 puntos distintos en una probeta de ensayo de tracción de cada material. Antes de tomar la medida, se ha realizado una espera de 15 s para estabilizar la medición. Posteriormente, se ha tomado el promedio de resultados y su correspondiente desviación estándar.

3.4.2. Caracterización térmica

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

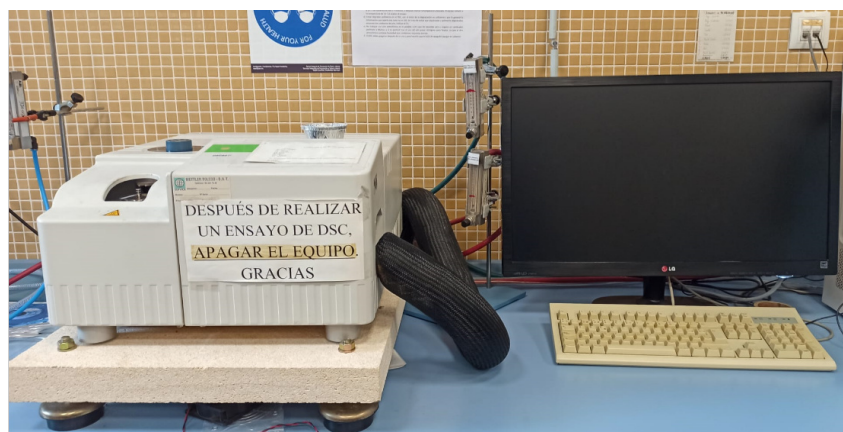


Figura 3.8 *Equipo DSC.*

Las principales transiciones térmicas (temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización y temperatura de fusión) se han obtenido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) empleando un equipo de la marca “Mettler-Toledo”, modelo “821”, y suministrado por la empresa “Mettler-Toledo Inc.” (Schwerzenbach, Suiza).

Las muestras presentan una masa entre 5 y 10 mg, y fueron insertadas en crisoles de aluminio estándar de 40 μL , y se sometieron, con una velocidad constante de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a un ciclo térmico de tres etapas en una atmósfera inerte de nitrógeno empleando un flujo de 50 ml/min para retrasar la degradación.

En la primera etapa, la muestra se calienta desde los 25 $^{\circ}\text{C}$ hasta los 180 $^{\circ}\text{C}$ para eliminar el historial térmico del material. En la segunda, se ha enfriado desde los 180 $^{\circ}\text{C}$ hasta los 0 $^{\circ}\text{C}$, y en la tercera se ha calentado desde los 0 $^{\circ}\text{C}$ hasta los 300 $^{\circ}\text{C}$.

Los valores de la temperatura de transición vítrea (T_g), el pico de temperatura de cristalización en frío (T_{cc}), la temperatura de fusión (T_m), la entalpía de fusión (ΔH_m) y la entalpía de cristalización en frío (ΔH_{cc}) se obtuvieron del segundo calentamiento (tercera etapa del ciclo térmico).

Además, por una parte, el grado de cristalinidad, χ_c , se ha calculado aplicando la ecuación (3.1) [66]. Por otra parte, el máximo grado de cristalinidad, χ_{cmax} , se ha calculado mediante la ecuación (3.2) [67].

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_{PLA}^0 \cdot w_{PLA}} \cdot 100 [\%] \quad (3.1)$$

$$\chi_{cmax} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{PLA}^0 \cdot w_{PLA}} \cdot 100 [\%] \quad (3.2)$$

Donde,

- ΔH_m es la entalpía de fusión normalizada de la muestra en J/g.
- ΔH_c es la entalpía de cristalización en frío normalizada de la muestra en J/g.
- ΔH_{PLA}^0 es la entalpía de fusión normalizada del PLA 100% cristalino en J/g. El valor es de 93,7 J/g [68].

- w_{PLA} es el porcentaje en peso del PLA en tanto por uno de cada formulación. Los valores en tanto por cien se encuentran en la tabla 3.1.

Análisis termogravimétrico (TGA)



Figura 3.9 Equipo TGA. Fuente: referencia [69].

La temperatura de degradación del material se obtuvo mediante un análisis termogravimétrico (TGA) realizado en una termobalanza de la marca ‘Mettler-Toledo’, modelo ‘TG-DSC2’, y suministrado por la empresa “Mettler-Toledo Inc.” (Schwerzenbach, Suiza).

Las muestras, que presentan una masa entre 3 y 9 mg, se colocaron en crisoles de alúmina estándar de 70 μ L y se sometieron a un programa de calentamiento de 30 °C a 700 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min en atmósfera de aire cuyo flujo fue de 50 mL/min.

El valor del inicio de la degradación corresponde con la temperatura en la que muestra ha perdido un 5% de su masa.

También, se determinaron las curvas termogravimétricas de la primera derivada (DTG), expresando la tasa de pérdida de peso en función del tiempo. El pico de la curva corresponde con la temperatura de máxima degradación, y, por tanto, se toma ésta como la temperatura de máxima tasa de degradación del material.

El análisis TGA se realizó 3 veces y después se calculó la media y la desviación estándar de los resultados.

3.4.3. Caracterización termo-mecánica

Análisis termomecánico (TMA)



Figura 3.10 Equipo TMA. Fuente: referencia [70].

La estabilidad dimensional de las muestras se estudió mediante un análisis termo-mecánico (TMA) en un analizador termomecánico de la marca ‘TA Instruments’, modelo “Q400”, y suministrado por la empresa “TA Instruments” (New Castle, Estados Unidos).

Las probetas para el análisis TMA se han obtenido de la parte central de las probetas de impacto Charpy no empleadas para realizar el ensayo de impacto Charpy. Las probetas son de tamaño $10 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$.

La fuerza aplicada se fijó en 0,02 N y se programó un calentamiento desde $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $120 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad constante de calentamiento de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, y en una atmósfera de aire con un flujo de $50 \text{ mL}/\text{min}$.

El coeficiente de expansión térmica lineal (CLTE) de las muestras, tanto por debajo como por encima de la T_g , se determinó a partir del cambio en las dimensiones frente a la temperatura.

El análisis TMA se realizó 3 veces y después se calculó la media y la desviación estándar de los resultados.

Análisis térmico dinámico mecánico (DMA)



Figura 3.11 Equipo DMA. Fuente: referencia [71]

El módulo de almacenamiento (E') y el factor de amortiguamiento ($\tan(\delta)$) de las muestras se evaluaron mediante un análisis térmico dinámico mecánico (DMA) en un analizador dinámico de marca “Mettler-Toledo, modelo “DMA-1”, y suministrado por la empresa “Mettler-Toledo Inc.” (Schwerzenbach, Suiza).

Las probetas para el análisis DMA se han obtenido de la parte central de las probetas de ensayo de tracción no empleadas para realizar el ensayo de tracción. Las probetas son de tamaño $25 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$.

Las probetas se sometieron en condiciones de flexión en voladizo empleando un calentamiento de -50 °C a 100 °C a una velocidad constante de 2 °C/min . La frecuencia seleccionada fue de 1 Hz y la deformación o deflexión máxima por flexión se fijó en $10 \text{ }\mu\text{m}$.

El análisis DMA se realizó 3 veces y después se calculó la media y la desviación estándar de los resultados.

3.4.4. Caracterización morfológica de la fractura



Figura 3.12 Equipo FESEM. Fuente: referencia [72].

Las superficies de fractura de las muestras tras el ensayo de impacto Charpy se observaron mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) en un microscopio de marca “ZEISS”, modelo “ULTRA 55”, y suministrado por la empresa Oxford Instruments (Abingdon, Reino Unido), y empleando un voltaje de aceleración de 2 kV. Después se discutieron imágenes con los mismos aumentos.

Las probetas de impacto Charpy ensayadas que se seleccionaron para su caracterización morfológica de la fractura, se adhirieron en una superficie de cobre con cinta de doble cara sin dejar espacio entre probetas. Después, en las caras opuestas se aplicó un recubrimiento de grafito. Con ello, se consigue que las probetas sean conductoras eléctricas. Un requisito para emplear FESEM es que las muestras deben ser conductoras eléctricas.

Previamente a la inserción de las muestras en el FESEM, para hacer que las superficies de fractura sean también conductoras eléctricas, se recubrieron en condiciones de vacío con una capa metálica ultrafina de aleación Au-Pd con un proceso de pulverización catódica en una máquina de marca “EMITECH”, modelo “SC7620”, y suministrada por la empresa “Quorum Technologies Ltd.” (East Sussex, Reino Unido).



Figura 3.13 *Probeta para la realización de FESEM. 1: PLA, 2: PLA/20DIPT, 3: PLA/20DMT, 4: PLA/20TOAC, 5: PLA/20TOSU.*

3.4.5. Caracterización de los grupos funcionales



Figura 3.14 *Equipo FTIR-ATR.*

Los grupos funcionales de las muestras se han obtenido mediante espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), ya que las muestras a analizar son sólidas y opacas.

El equipo empleado es de marca “Spectrum”, modelo “BX”, y suministrado por la empresa “Perkin-Elmer” (Madrid, España); y el accesorio ATR acoplado, que es de diamante de reflexión única, es de marca “PIKE”, modelo “MIRACLETM”, y suministrado por la empresa “Perkin-Elmer” (Madison, Wisconsin, EE. UU.).

El espectro de cada muestra se ha obtenido en absorbancia tomando la media de 50 escaneos en un rango de número onda de $[4000; 600] \text{ cm}^{-1}$, a una resolución de 4 cm^{-1} e intervalos de 2 cm^{-1} .

3.5. Marco teórico de solubilidad

3.5.1. Método de contribución de grupo de Hoftyzer y Van Krevelen

Para evaluar teóricamente la interacción entre el PLA y cada uno de los plastificantes utilizados, se emplea el método de contribución de grupo de Hoftyzer y Van Krevelen. A continuación, se describe el proceso [73]:

El primer paso es calcular los tres parámetros de solubilidad: el parámetro disperso de las fuerzas de dipolos no polares (también conocidas como fuerzas de London), δ_d ; el parámetro polar de los dipolos polares o grupos polares, δ_p ; y el parámetro de los puentes de hidrógeno, δ_h . Para ello, se emplean las ecuaciones (3.3), (3.4) y (3.5):

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V_m} \quad [(\text{MPa})^{1/2}] \quad (3.3)$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{di}^2}}{V_m} \quad [(\text{MPa})^{1/2}] \quad (3.4)$$

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V_m}} \quad [(\text{MPa})^{1/2}] \quad (3.5)$$

Siendo,

- F_{di} la contribución dispersa del grupo funcional en $[(\text{MPa})^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1}]$. El valor se obtiene de la tabla 3.3 (se encuentra al final del apartado).
- F_{pi} la contribución polar del grupo funcional en $[(\text{MPa})^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1}]$. El valor se obtiene de la tabla 3.3.
- E_{hi} la contribución de los puentes de hidrógeno del grupo funcional en $[\text{J/mol}]$. El valor se obtiene de la tabla 3.3.
- V_m el volumen molar de la sustancia en cm^3/mol . Se calcula a partir de la densidad de la sustancia (ρ) en g/cm^3 , y su peso molecular (p_m) en g/mol (ecuación (3.5)):

$$V_m = \frac{\rho}{\rho_m} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right] \quad (3.6)$$

El segundo paso es calcular el parámetro de solubilidad global (δ) tanto del material base como del aditivo aplicando la ecuación (3.7).

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad [(\text{MPa})^{1/2}] \quad (3.7)$$

El último paso es comparar el parámetro de solubilidad global del material base ($\delta_{\text{mat.base}}$) y el parámetro de solubilidad global de cada uno de los plastificantes (δ_{aditivo}). Para realizar la comparación se toma como referencia el estudio realizado por Greenhalgh *et al.* en el cual se indica que cuando la diferencia entre el parámetro de solubilidad total del material base y del aditivo ($\Delta\delta$) (ecuación ((3.7)) es superior a 10 $[\text{MPa}]^{1/2}$, es muy probable que haya mala miscibilidad [74].

$$\Delta\delta = |\delta_{\text{mat.base}} - \delta_{\text{aditivo}}| \quad [(\text{MPa})^{1/2}] \quad (3.8)$$

En adición al método de contribución de grupo de Hoftyzer y Van Krevelen, se pueden representar gráficamente los resultados de los parámetros de solubilidad mediante el espacio de Hansen y el gráfico de Bagley; y calcular la diferencia relativa de energía (RED).

Además, cabe destacar que los resultados, es decir, si hay buena miscibilidad o no entre el material base y el aditivo, son teóricos y es necesario corroborarlos experimentalmente.

3.5.2. Diferencia relativa de energía (RED)

La diferencia relativa de energía (RED) es la relación entre el parámetro de la distancia de solubilidad del aditivo que se está evaluando (R_a), y el radio del espacio de Hansen del material base (R_0).

Antes de calcular el valor de RED, hay que calcular el parámetro de la distancia de solubilidad (R_a [(MPa)^{1/2}]) con la ecuación (3.9). Se trata de la distancia entre el punto del material base y el punto del correspondiente aditivo.

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{d_{\text{mat.base}}} - \delta_{d_{\text{aditivo}}}) - (\delta_{p_{\text{mat.base}}} - \delta_{p_{\text{aditivo}}}) - (\delta_{h_{\text{mat.base}}} - \delta_{h_{\text{aditivo}}})} \quad [(\text{MPa})^{1/2}] \quad (3.9)$$

Donde,

- $\delta_{d_{\text{mat.base}}}$ es el parámetro disperso del material base en [(MPa)^{1/2}].
- $\delta_{d_{\text{aditivo}}}$ es el parámetro disperso del aditivo en [(MPa)^{1/2}].
- $\delta_{p_{\text{mat.base}}}$ es el parámetro polar del material base en [(MPa)^{1/2}].
- $\delta_{p_{\text{aditivo}}}$ es el parámetro polar del aditivo en [(MPa)^{1/2}].
- $\delta_{h_{\text{mat.base}}}$ es el parámetro de los puentes de hidrógeno del material base en [(MPa)^{1/2}].
- $\delta_{h_{\text{aditivo}}}$ es el parámetro de los puentes de hidrógeno del aditivo en [(MPa)^{1/2}].

Tras obtener el valor de R_a , se calcula el valor de RED con la ecuación (3.10).

$$\text{RED} = \frac{R_a}{R_0} \quad [-] \quad (3.10)$$

Si el valor de RED es menor que 1, el aditivo presenta buena solubilidad en el material base, pero si es mayor o igual que 1, el aditivo presenta mala solubilidad en el material base [75].

3.5.3. Espacio de Hansen

El espacio de Hansen es una región esférica característica del material base. Por un lado, el centro de la esfera se obtiene mediante la asignación de los parámetros δ_d , δ_p , y δ_h a un sistema de coordenadas cartesiano tridimensional (x, y, z) , por lo que, el centro estará situado en el punto definido por las coordenadas $(\delta_d, \delta_p, \delta_h)$. Y, por otro lado, el radio de la esfera (R_0), se puede obtener experimentalmente y define el límite de solubilidad [76]. En el caso del PLA, Auras *et al.* reportó que el valor de R_0 es de 10,7 $[(\text{MPa})^{1/2}]$ [77].

Una vez obtenido el espacio de Hansen, se representan los puntos definidos por las coordenadas $(\delta_d, \delta_p, \delta_h)$ de cada uno de los aditivos analizados. Si el punto de un aditivo se encuentra dentro del espacio de Hansen, teóricamente hay buena miscibilidad entre el material base y ese aditivo.

3.5.4. Gráfico de solubilidad de Bagley

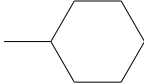
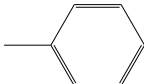
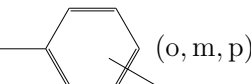
Bagley *et al.* llegaron a la conclusión de que los efectos de los parámetros δ_d y δ_p son muy parecidos, mientras que el efecto del parámetro δ_h es muy diferente. En base a esta conclusión, propusieron el cálculo del parámetro de combinación disperso-polar (δ_v) siguiendo la ecuación (3.11) [73]:

$$\delta_v = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2} \quad [(\text{MPa})^{1/2}] \quad (3.11)$$

Gracias al cálculo de este parámetro, se puede asignar los valores de δ_v y δ_h a un sistema de coordenadas cartesiano bidimensional (x, y) , y el espacio de Hansen tridimensional queda representado en el plano 2D. El centro queda ahora definido por las coordenadas (δ_v, δ_h) , y el radio de la circunferencia tiene el mismo valor que el radio de la esfera del espacio de Hansen 3D.

Tras dibujar la proyección en el plano del espacio de Hansen, se representan los puntos definidos por las coordenadas (δ_v, δ_h) de cada uno de los aditivos analizados. Si el punto de un aditivo se encuentra dentro de la proyección del espacio de Hansen, teóricamente hay buena miscibilidad entre el material base y ese aditivo.

Tabla 3.3 Valores de F_{di} , F_{pi} y E_{hi} . Tabla adaptada de la tabla 7.10 de la referencia [73].

Grupo funcional	F_{di} [(MPa) ^{1/2}]	F_{pi} [(MPa) ^{1/2}]	E_{hi} [(MPa) ^{1/2}]
-CH ₃	420	0	0
-CH ₂ -	270	0	0
>CH-	80	0	0
>C<	70	0	0
=CH ₂	400	0	0
=CH-	200	0	0
=C<	70	0	0
	1620	0	0
	1430	110	0
 (o, m, p)	1270	110	0
-F	220	-	-
-Cl	450	550	400
-Br	550	-	-
-CN	430	1100	2500
-OH	210	500	20000
-O-	100	400	3000
-COH	470	800	4500
-CO-	290	770	2000
-COOH	530	420	10000
-COO-	390	490	7000
HCOO-	530	-	-
-NH ₂	280	-	8400
-NH-	160	210	3100
>N-	20	800	5000
-NO ₂	500	1070	1500
-S-	440	-	-
=PO ₄	740	1890	13000
Anillo	190	-	-
Un plano de simetría	-	0.50x	-
Dos planos de simetría	-	0.25x	-
Más planos de simetría	-	0x	0x

4

Resultados y discusión

4.1. Miscibilidad teórica entre PLA y Plastificante

4.1.1. Parámetros y diferencia de solubilidad

Tabla 4.1 *Parámetros de solubilidad del PLA y de los plastificantes, y la diferencia de solubilidad existente entre PLA y cada plastificante.*

Material	δ_d [(MPa) ^{1/2}]	δ_p [(MPa) ^{1/2}]	δ_h [(MPa) ^{1/2}]	δ [(MPa) ^{1/2}]	$\Delta\delta$ [(MPa) ^{1/2}]
PLA	15,33	8,44	10,98	20,66	-
PLA/20DIPT	15,22	4,71	16,03	22,60	1,94
PLA/20DMT	15,29	6,88	19,37	25,62	4,96
PLA/20TOAC	17,62	1,30	4,51	18,24	2,42
PLA/20TOSU	17,61	1,45	6,14	18,71	1,95

Atendiendo a los valores la diferencia de solubilidad ($\Delta\delta$) de la tabla 4.1, todos los plastificantes son miscibles ya que los correspondientes valores son inferiores al valor del límite del umbral ($10 \text{ [(MPa)}^{1/2}\text{]}$).

A pesar de ello, el plastificante DMT sería el menos soluble de todos ya que es el que presenta mayor valor de diferencia de solubilidad [74, 35].

4.1.2. Diferencia relativa de energía (RED)

Tabla 4.2 *Valor del radio del espacio de Hansen del PLA (R_0), valores del parámetro de la distancia de solubilidad R_a , y valores de la distancia relativa de energía (RED).*

Material	R_0 [(MPa) ^{1/2}]	R_a [(MPa) ^{1/2}]	RED [-]
PLA	10,700	-	-
PLA/20DIPT	-	6,279	0,587
PLA/20DMT	-	8,536	0,798
PLA/20TOAC	-	10,673	0,998
PLA/20TOSU	-	9,651	0,902

Atendiendo a los valores de RED (tabla 4.2), los valores más alejados de 1, y por lo tanto, más solubles en el PLA, son los correspondientes a los plastificantes de la familia de los tartratos, DIPT y DMT. Gracias a esa mejor solubilidad, se espera que plastifiquen en mayor medida al PLA [75].

Aunque los plastificantes de la familia de los tocoferoles, TOAC y TOSU, no presenten tan buena solubilidad, se espera de ellos buena plastificación ya que sus valores no sobrepasan el valor de 1. [75].

4.1.3. Espacio de Hansen

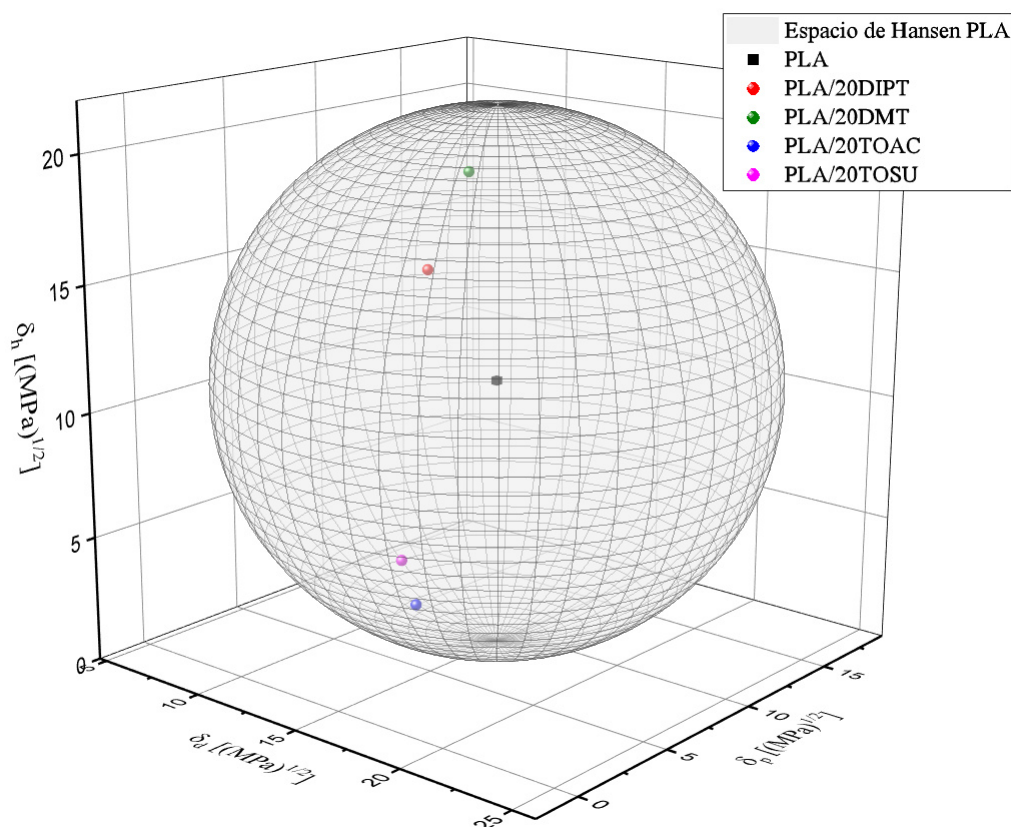


Figura 4.1 *Espacio de Hansen del PLA con los puntos de los plastificantes empleados.*

Se puede observar en la figura 4.1 que todos los puntos están dentro del espacio de Hansen del PLA, por lo que, en teoría, habrá buena miscibilidad entre el PLA y cada uno los plastificantes [76].

Sin embargo, los dos puntos más cercanos a los límites, y que podrían dar problemas de miscibilidad son los correspondientes a los plastificantes DMT y TOAC.

4.1.4. Gráfico de solubilidad de Bagley

Previamente se debe calcular los valores de δ_v (tabla 4.3). Posteriormente, se realiza el gráfico de solubilidad de Bagley (figura 4.2).

Tabla 4.3 Valor del radio del espacio de Hansen del PLA (R_0), valores del parámetro de la distancia de solubilidad R_a , y valores de la distancia relativa de energía (RED).

Material	δ_v [(MPa) ^{1/2}]
PLA	17,50
PLA/20DIPT	15,93
PLA/20DMT	16,77
PLA/20TOAC	17,67
PLA/20TOSU	17,67

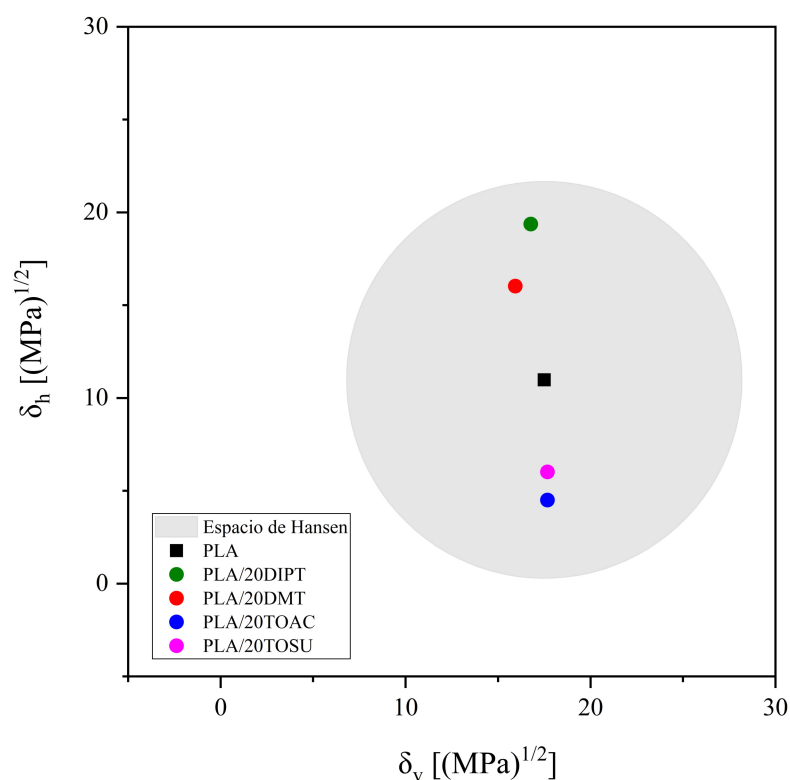


Figura 4.2 Gráfico de solubilidad de Bagley del PLA con los puntos de los plastificantes empleados.

Al estar todos los puntos dentro del espacio de Hansen según el gráfico de solubilidad de Bagley, todos los plastificantes tendrán buena miscibilidad con el PLA.

4.2. Caracterización mecánica

4.2.1. Ensayo de tracción

Tabla 4.4 Valores del módulo de Young (E_t), resistencia máxima a la rotura (σ_b) y alargamiento a la rotura (ε_b) de las formulaciones desarrolladas.

Material	E_t [MPa]	σ_b [MPa]	ε_b [%]
PLA	3343 ± 50	$69,4 \pm 2,7$	$4,1 \pm 0,4$
PLA/20DIPT	2675 ± 15	$29,8 \pm 3,1$	$265,1 \pm 10,7$
PLA/20DMT	616 ± 38	$27,5 \pm 1,4$	$218,4 \pm 15,7$
PLA/20TOAC	2559 ± 30	$50,4 \pm 2,0$	$5,2 \pm 1,5$
PLA/20TOSU	2903 ± 50	$43,9 \pm 1,5$	$170,8 \pm 17,6$

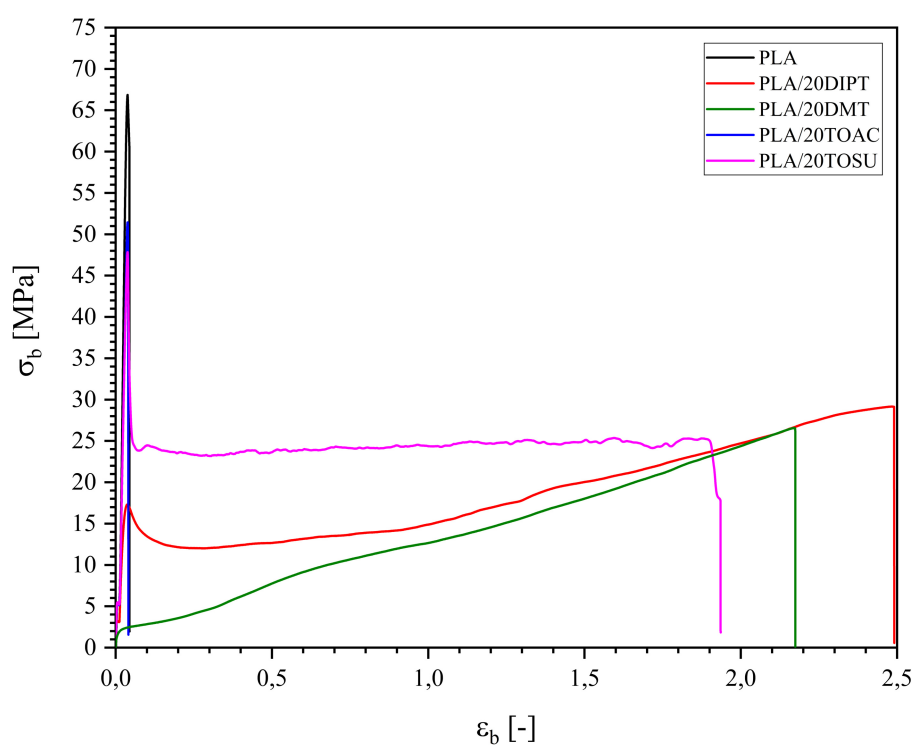


Figura 4.3 Gráfico tensión-deformación de las formulaciones.

El PLA virgen, sin plastificante, presenta buenas propiedades resistentes pero malas propiedades dúctiles, como era de esperar. La adición de un 20 % de DIPT reduce un 20 % el módulo de Young y un 57 % la resistencia máxima a la rotura, y aumenta el alargamiento a la rotura aproximadamente un 260 %. La adición de un 20 % de DMT reduce el módulo de Young un 80 % y un 60 % la tensión máxima a la rotura, y aumenta un 214 % el alargamiento a la rotura.

La adición de un 20 % de TOAC reduce el módulo de Young un 23 % y un 27 % la tensión máxima a la rotura, y aumenta un 1 % el alargamiento a la rotura. La adición de un 20 % de TOSU reduce el módulo de Young un 13 % y un 37 % la tensión máxima a la rotura, y aumenta un 166 % el alargamiento a la rotura.

Uno de los fenómenos ampliamente reconocidos relacionados con la incorporación de plastificantes en los polímeros es que favorecen la disminución de las fuerzas de atracción entre las cadenas poliméricas, tales como puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals, entre otras. Como consecuencia, se reduce la cantidad de energía necesaria para que las cadenas poliméricas deslicen entre ellas [78].

Por este motivo, disminuye la rigidez del material y aumenta el alargamiento a la rotura. En el caso del 20 % de DMT se obtuvo un módulo de Young típico de un polietileno de alta densidad (HDPE), cuyo valor se encuentra entre 600 y 900 MPa [79, 80].

Respecto a la resistencia máxima a la rotura, se aprecia una tendencia decreciente respecto a la del PLA sin plastificante, que es otro efecto típico de los plastificantes. Tian *et al.* evidenciaron esta característica en películas de PLA plastificadas con citrato de trietilo (TEC) y triacetato de glicerol (GTA), mientras que Singh *et al.* reportaron esta misma tendencia en films de poli (vinil alcohol) (PVA) plastificadas con sorbitol [81, 82].

Por otro lado, el resultado del alargamiento a la rotura de la formulación con un 20 % de TOAC es llamativo. Lo esperado es que el valor de este parámetro sea mayor ya que el módulo de Young y la tensión máxima a la rotura disminuyen más de un 20 %. Ivorra *et al.* obtuvieron un efecto similar en una de las formulaciones de PLA plastificado con itaconato de dibutilo (DBI). El plastificante no mejoró la elongación a la rotura cuando se emplearon porcentajes en peso iguales o inferiores al 5 % [83].

En algunas investigaciones sobre plastificación de PLA con OLAs se obtuvo que el plastificante no mejoraba el alargamiento a la rotura, pero sí disminuía la temperatura de transición vítrea [84, 85]. En el apartado de caracterización térmica, analizando los valores de la temperatura de transición vítrea se podrá valorar si este puede ser el motivo.

4.2.2. Ensayo de impacto Charpy

Tabla 4.5 Valores de la resistencia al impacto de las formulaciones desarrolladas. Nota: “N/B” indica que las probetas no han roto en el ensayo de impacto Charpy.

Material	Resistencia al impacto [kJ m ⁻²]
PLA	1,4 ± 0,4
PLA/20DIPT	3,6 ± 1,8
PLA/20DMT	N/B
PLA/20TOAC	5,6 ± 1,3
PLA/20TOSU	3,2 ± 0,6

La incorporación de un 20 % de DMT aumenta la resistencia al impacto del PLA un 260 %. La incorporación de un 20 % de DMT mejoró muy bien la resistencia al impacto. Tal es así, que se obtuvo como resultado “N/B” (“not break”). Esto quiere decir que las probetas ensayadas no llegaron a romper.

La incorporación de un 20 % de TOAC aumenta la resistencia al impacto un 400 %, lo que indica que el plastificante sí está mejorando las propiedades dúctiles del PLA. La incorporación de un 20 % de TOSU aumenta la resistencia de impacto un 228 %.

El aumento de la resistencia al impacto está de nuevo asociado al aumento de la capacidad de desplazamiento de las cadenas poliméricas. Este efecto de mejora en la resistencia al impacto al añadir plastificantes se encuentra también en plastificaciones de PLA con PEG [86].

De nuevo, resulta llamativo que la formulación con TOAC presente mejor resistencia al impacto que el PLA sin apenas mejorar la elongación a la rotura.

Una posible explicación a este fenómeno es que el plastificante TOAC está actuando como agente nucleante. Los agentes nucleantes aumentan la velocidad de cristalización, lo que permite que se creen un mayor número de esferulitas y de menor tamaño [87].

La disminución de tamaño de las esferulitas mejora las propiedades dúctiles del material polimérico, pero las resistentes empeoran [88]. Teniendo esto en cuenta, al haber más zonas cristalinas, el alargamiento a la rotura no mejora ya que las cadenas poliméricas no pueden deslizarse entre ellas con facilidad [89].

Sin embargo, se mejora la tenacidad gracias a que las esferulitas son de pequeño tamaño. Li *et al.* en su investigación sobre la influencia del tamaño de las esferulitas en la resistencia del impacto en diferentes formulaciones de PLA hallaron que, tanto para el PLA virgen como la formulación con un 20 % en peso de poli(óxido de etileno), la resistencia al impacto mejoró con la disminución del tamaño de las esferulitas [90].

Por otra parte, en la investigación realizada por Kuang *et al.* sobre compuestos de PLA y agentes nucleantes autoensamblados (TMC), la formulación realizada con moldeo por inyección convencional y con un 0,5 % en peso de TMC presentaba baja elongación a la rotura y alta resistencia al impacto. Esto se consiguió gracias a aumentar el grado de cristalinidad haciendo que se formen cristales en forma de shish-kebab en vez de esferulitas [91]. El plastificante TOAC podría estar favoreciendo la formación de cristales con morfología shish-kebab.

4.2.3. Ensayo de dureza

Tabla 4.6 Valores de la dureza de las formulaciones desarrolladas.

Material	Dureza Shore D
PLA	58,5 ± 2,3
PLA/20DIPT	60,1 ± 2,4
PLA/20DMT	47,0 ± 2,0
PLA/20TOAC	58,0 ± 1,3
PLA/20TOSU	57,4 ± 1,2

El PLA presenta una dureza de 58,5 Shore D. Con un 20 % de DIPT, aumenta un 3 % la dureza. Con un 20 % de DMT, disminuye un 20 % la dureza. Con un 20 % de TOAC, disminuye un 1 %. Con un 20 % de TOSU también disminuye un 1 %.

A la vista de estos resultados, el DMT es el que más ha influido en la dureza del material. Esto es debido a que este plastificante ha aumentado más la movilidad de las cadenas poliméricas, lo que favorece que se deforme más fácilmente la superficie en la realización del ensayo de dureza. Este efecto de disminución de la dureza con la aplicación de plastificante lo obtuvieron Bouti *et al.* al plastificar el PLA con aceite de girasol epoxidado (ESO). El PLA sin plastificante tuvo una dureza en torno 70 Shore D y con la incorporación de ESO se consiguió una dureza en torno a 45 Shore D [92].

4.3. Caracterización térmica

4.3.1. Transiciones térmicas

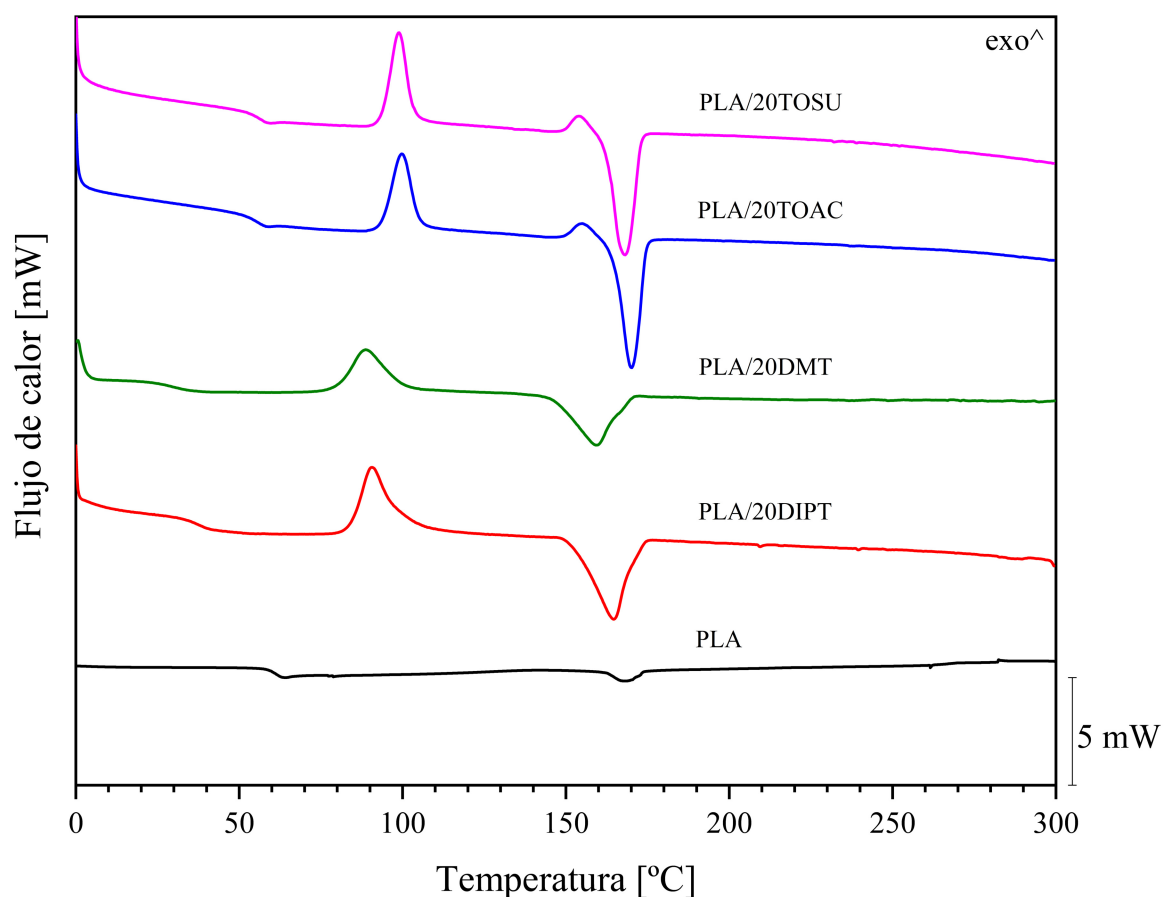


Figura 4.4 Gráficas DSC de las formulaciones desarrolladas.

Tabla 4.7 Valores de las transiciones térmicas: temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_{cc}) y temperatura de fusión (T_m).

Material	T_g [°C]	T_{cc} [°C]	T_m [°C]
PLA	$61,2 \pm 3,2$	-	$168,7 \pm 8,7$
PLA/20DIPT	$36,9 \pm 1,8$	$90,5 \pm 4,5$	$164,7 \pm 8,2$
PLA/20DMT	$29,5 \pm 1,5$	$88,7 \pm 4,4$	$159,3 \pm 8,0$
PLA/20TOAC	$55,6 \pm 2,8$	$98,8 \pm 4,9$	$170,0 \pm 8,5$
PLA/20TOSU	$55,9 \pm 2,8$	$98,8 \pm 4,9$	$168,2 \pm 8,4$

Temperatura de transición vítrea (T_g)

La temperatura de transición vítrea (T_g) está asociada a las zonas amorfas del material polimérico. Por debajo de esta temperatura la movilidad de las cadenas poliméricas es baja, por lo que el polímero tiene un comportamiento duro, resistente y frágil; y por encima, las cadenas tienen más capacidad de movilidad y el material se vuelve más dúctil [35].

En las gráficas DSC de la figura 4.4, la T_g se identifica por un salto en la línea base [93]. En el PLA, el salto de la línea base ha ocurrido alrededor de los 61 °C. Este valor está de acuerdo con la literatura [83].

La incorporación de los plastificantes ha desplazado este salto hacia la izquierda, lo que revela que los plastificantes sí están haciendo efecto al disminuir la T_g . Es un resultado habitual. Los valores se pueden ver en la tabla 4.7.

Además, los resultados de la reducción de la T_g confirman los resultados teóricos de miscibilidad. Se puede observar en los valores de la tabla 4.7 que los plastificantes de la familia de los tartratos han reducido más la T_g del PLA. Esto es debido a que las moléculas de DIPT y DMT presentan valores de δ_d y de δ_h más similares a los correspondientes del PLA (tabla 4.1) [94].

Por otra parte, estos resultados confirman que el TOAC sí está haciendo efecto plastificante. Se refuerzan las hipótesis de que está actuando como agente nucleante y/o modificando la estructura de las zonas cristalinas.

Temperatura de cristalización en frío (T_{cc})

La temperatura de cristalización en frío (T_{cc}) está asociada a la cristalización del material polimérico con el aumento de la temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) y por debajo de la de fusión (T_m) a una velocidad controlada [95].

En las gráficas DSC de la figura 4.4, la T_{cc} se identifica por un pico exotérmico [93]. En el PLA no hay temperatura de cristalización en frío porque presenta una baja tasa de cristalización.

Harris *et al.* obtuvieron para un PLA con más de 99 % de isómeros L un tiempo medio de 38,2 min para cristalizase [96].

La adición de los plastificantes favorece la movilidad de las cadenas poliméricas, lo que permite que aumente la tasa de cristalización y por lo tanto, aumente la cristalinidad del PLA.

Temperatura de fusión (T_m)

La temperatura de fusión (T_m) está asociada a las zonas cristalinas del material polimérico. Representa el calor necesario para romper estas zonas fuertemente empaquetadas denominadas cristalinas [35].

En las gráficas DSC de la figura 4.4, la (T_m) se identifica por un pico endotérmico [93]. En el PLA, el pico endotérmico ha ocurrido en torno los 168 °C. La incorporación de los plastificantes ha desplazado este pico hacia la izquierda, lo que muestra que han bajado la T_m del PLA. Este efecto también se ha observado en formulaciones de PLA plastificado con itaconato de dibutilo [97].

4.3.2. Cristalización

Tabla 4.8 Valores de la entalpía de fusión, de la entalpía de cristalización en frío, del porcentaje de cristalinidad y del porcentaje de máxima cristalinidad de las formulaciones.

Material	ΔH_m [J/g]	ΔH_{cc} [J/g]	χ_c [%]	χ_{cmax} [%]
PLA	$4,2 \pm 0,7$	-	$4,5 \pm 1,1$	$4,5 \pm 1,1$
PLA/20DIPT	$32,7 \pm 1,6$	$24,9 \pm 1,2$	$10,4 \pm 2,1$	$43,6 \pm 2,2$
PLA/20DMT	$29,0 \pm 1,5$	$24,1 \pm 1,2$	$6,6 \pm 1,8$	$38,7 \pm 1,9$
PLA/20TOAC	$37,9 \pm 1,9$	$28,4 \pm 1,4$	$12,6 \pm 2,0$	$50,5 \pm 2,5$
PLA/20TOSU	$33,2 \pm 1,7$	$28,1 \pm 1,4$	$6,7 \pm 2,1$	$44,3 \pm 2,2$

El PLA puede cristalizar en varias fases dependiendo de la temperatura de cristalización: se puede formar una fase α más ordenada, una fase α' menos ordenada, o una combinación de ambas [98]. Cuando la temperatura de cristalización se encuentra por debajo de los 100 °C, se produce una cristalización en fase α' que es la menos ordenada, y cuando la temperatura de cristalización se encuentra por encima de los 120 °C, se produce

una cristalización en fase α que es la más ordenada. Si la temperatura de cristalización se encuentra entre los 100 y 120 °C, la cristalización producida es una combinación de fases α y α' . En este caso, al ser temperaturas inferiores y cercanas a 100 °C se podrían estar formando cristales de ambos tipos, siendo principalmente del tipo α' [99].

En los diagramas DSC de la figura 4.4 se puede apreciar un pequeño pico exotérmico antes del inicio de la fusión alrededor de los 155 °C en las formulaciones con TOAC y TOSU, pero en el resto de formulaciones no. Lorenzo *et al.* en su investigación sobre el polimorfismo del PLA evidenciaron que a una temperatura en torno los 155 °C aparece un pequeño pico exotérmico seguido del pico endotérmico de la fusión debido a la reorganización de los cristales en fase α' a cristales en fase α [100].

El hecho de que no aparezca este pico en las formulaciones con DIPT y DMT, y en el PLA, puede ser debido a la velocidad de formación de los cristales α' . Es posible que en las formulaciones con DIPT y DMT no se hayan formado tantos cristales α' como en las formulaciones con TOAC y TOSU, y por eso, no se aprecia el pequeño pico exotérmico [36].

Viendo los valores de la tabla 4.8, se aprecia, por un lado, que el PLA no tiene entalpía de cristalización. Por lo que se confirma que no se han formado cristales α' , y por eso, no se aprecia el pico exotérmico antes de la fusión. Por otro lado, la entalpía de fusión es muy pequeña, lo que revela que se han formado muy pocas zonas cristalinas. El PLA durante el procesado cristaliza muy poco debido a su lenta cinética de cristalización inherente [101].

La incorporación de los plastificantes aumenta la entalpía de fusión del PLA (ΔH_m) y la entalpía de cristalización (ΔH_{cc}).

Por una parte, el aumento de la entalpía de cristalización está relacionado con el aumento de la movilidad de las cadenas poliméricas y su mayor capacidad para reorganizarse formando estructuras cristalinas, vinculado también a la disminución de la T_g [102]. Por otra parte, el aumento de la entalpía de fusión, indica que se necesita mayor energía para fundir las zonas cristalinas, por lo que se han formado más zonas cristalinas que en el PLA.

Murariu *et al.* obtuvieron la misma tendencia en formulaciones de PLA plastificado con bis(2-ethylhexyl) adipato (DOA), a mayor entalpía de fusión, mayor grado de cristalinidad [103].

4.3.3. Degradación térmica

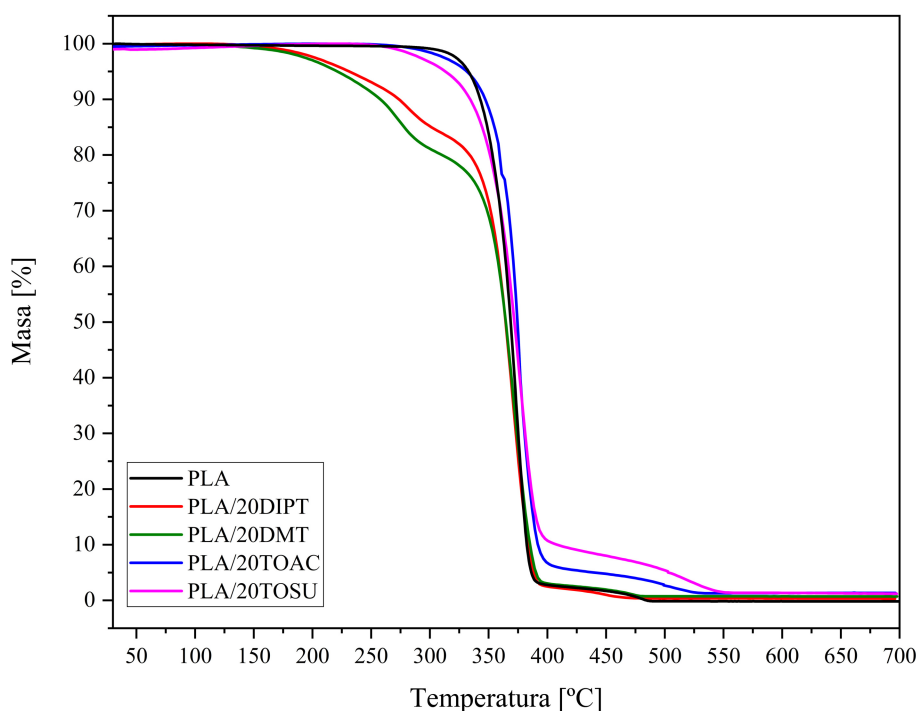


Figura 4.5 Gráfico TGA de las formulaciones desarrolladas.

Tabla 4.9 Valores de la temperatura de inicio de degradación ($T_{5\%}$), de la temperatura de la tasa máxima de degradación (T_{deg}) y del porcentaje de masa residual de cada formulación.

Material	$T_{5\%}$ [°C]	T_{deg} [°C]	Masa residual [%]
PLA	$351,2 \pm 1,4$	$368,9 \pm 3,1$	$0,26 \pm 0,01$
PLA/20DIPT	$228,2 \pm 2,9$	$366,5 \pm 3,0$	$0,32 \pm 0,01$
PLA/20DMT	$221,4 \pm 2,2$	$367,1 \pm 3,7$	$0,70 \pm 0,01$
PLA/20TOAC	$330,4 \pm 4,1$	$373,2 \pm 2,9$	$1,35 \pm 0,02$
PLA/20TOSU	$312,4 \pm 3,9$	$367,9 \pm 2,3$	$1,20 \pm 0,02$

La degradación térmica del PLA, que implica la ruptura de sus cadenas moleculares, se destaca por un solo proceso de pérdida de masa que empieza a una temperatura de 351,2 °C llegando a la máxima degradación, donde ocurre la tasa máxima de pérdida de masa, a los 368,9 °C.

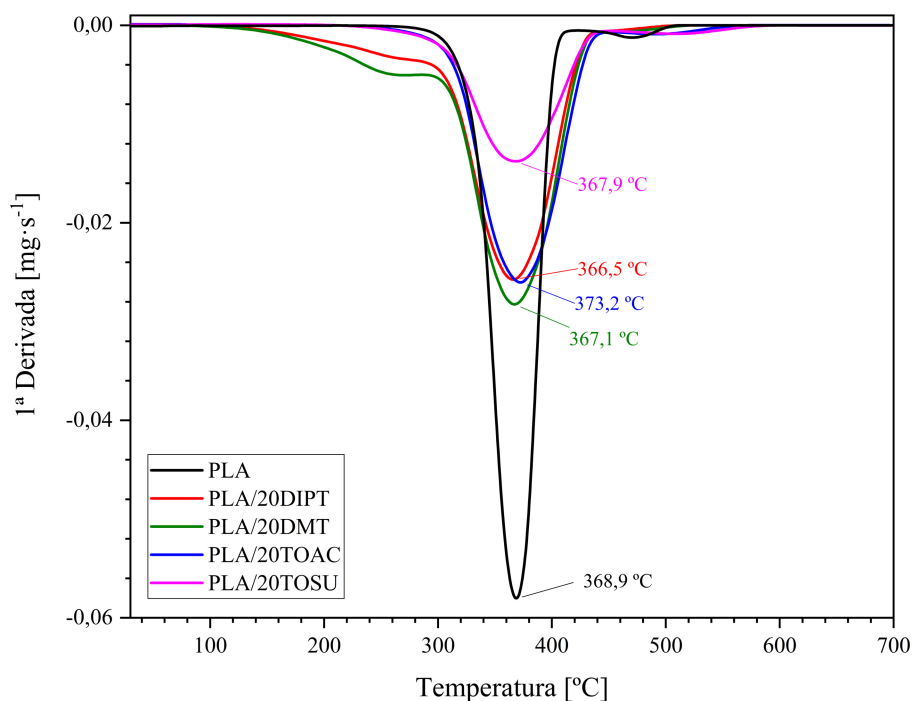


Figura 4.6 Gráfico DTG de las formulaciones desarrolladas.

Por el contrario, el PLA plastificado se degrada en dos procesos, en el primero el plastificante y en el segundo el PLA. En todas las formulaciones se aprecia una disminución de la temperatura de inicio de la degradación debida a la volatilidad de los plastificantes, pero no una gran variación de la tasa máxima de pérdida de masa, todos los valores se encuentran cercanos a 368 °C.

Este comportamiento se detectó también en la investigación llevada por Sessini *et al.* sobre formulaciones de PLA plastificado con un plastificante derivado del limoneno [104].

4.4. Caracterización termo-mecánica

4.4.1. Análisis termo-mecánico (TMA)

Tabla 4.10 Valores de los coeficientes lineales de expansión térmica (CLTE) debajo de la T_g , durante la cristalización en frío, y tras cristalizar.

Material	CLTE debajo T_g [$\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$]	CLTE cristalización en frío [$\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$]	CLTE tras cristalizar [$\mu\text{m m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$]
PLA	$71,7 \pm 1,8$	$-637,8 \pm 15,9$	$145,0 \pm 3,6$
PLA/20DIPT	$81,3 \pm 2,0$	$-976,1 \pm 24,4$	$216,9 \pm 5,4$
PLA/20DMT	$95,1 \pm 2,4$	-	$204,5 \pm 5,1$
PLA/20TOAC	$97,8 \pm 2,4$	$-720,1 \pm 18,0$	$165,7 \pm 4,1$
PLA/20TOSU	$95,3 \pm 2,4$	$-1128,7 \pm 28,2$	$146,7 \pm 3,7$

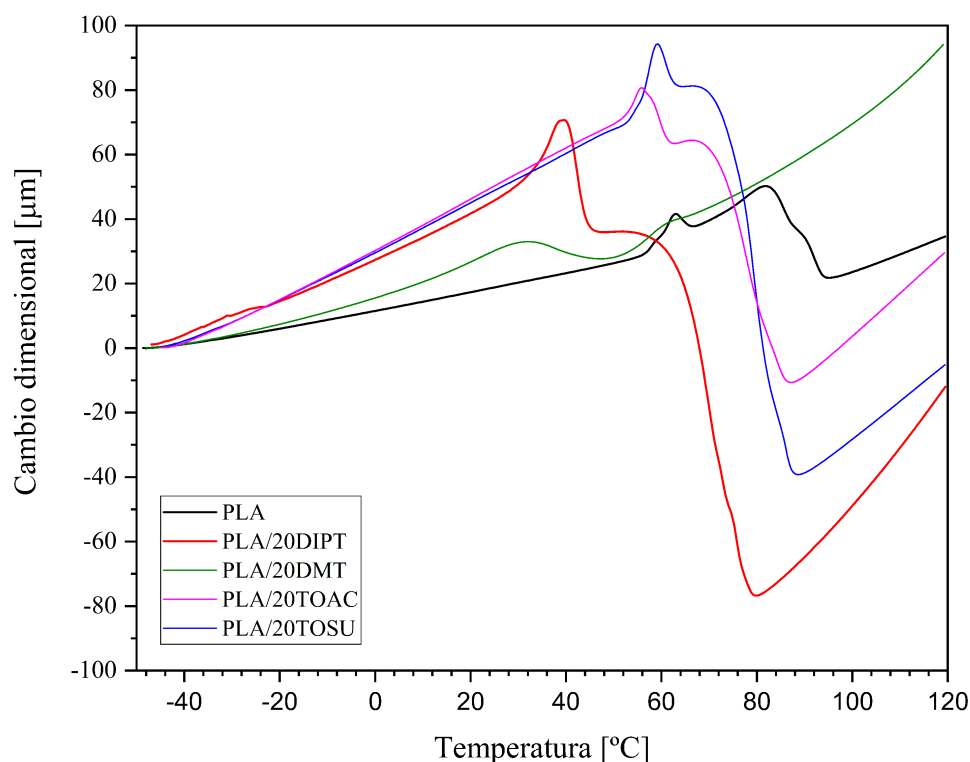


Figura 4.7 Gráficos TMA.

Una gran diferencia entre el valor de CLTE por debajo de la T_g y el valor de CLTE por encima de la T_g tras cristalizar, supondrá inestabilidad dimensional térmica y ocasionará grandes deformaciones cuando el material esté sometido a calor.

En este sentido, las formulaciones con 20 % de DIPT y 20 % de DMT son los que podrían generar mayor inestabilidad dimensional dado que esa diferencia de CLTE anteriormente mencionada es mayor que la correspondiente de las formulaciones con 20 % de TOAC y 20 % de TOSU.

Dependiendo de la aplicación esto podría suponer un problema o no. Por ejemplo, si se desea crear un elemento que debe mantener sus dimensiones estables, las formulaciones con 20 % de TOAC y 20 % de TOSU son mejores. Si, por lo contrario, se desea crear un elemento que varíe fácilmente sus dimensiones al aplicar un calentamiento, las formulaciones con 20 % de DIPT y 20 % de DMT son mejores.

Lo que sí queda reflejado en todas las formulaciones desarrolladas es el efecto de los plastificantes. Por debajo de la T_g hay poca movilidad de las cadenas poliméricas, por lo que los resultados de CLTE de todas las formulaciones son similares. Por encima de la T_g , gracias a la adición del plastificante, las cadenas poliméricas adquieren mayor movilidad que el PLA sin plastificante y, por lo tanto, los resultados de CLTE de las formulaciones desarrolladas son mayores que las del PLA virgen.

El DIPT y el DMT, han plastificado mejor el PLA. Lo que permite mayor movilidad de las cadenas poliméricas y por lo tanto que se deforme con mayor facilidad cuando se calienta por encima de la T_g .

En la investigación realizada por Lascano *et al.* en la que se plastificó PLA con OLAs también se consiguió aumentar los valores de CLTE gracias a la incorporación de los plastificantes [84].

En cuanto a los valores de CLTE de la cristalización en frío, en el TMA no se aprecia este efecto en la formulación con DMT porque es la muestra que cristaliza a menor temperatura y funde con menor entalpía.

La presencia de la cristalización en frío indica que el material ha sido enfriado rápidamente durante el procesado bloqueando la formación de zonas cristalinas, y por lo tanto, no se consigue el grado de cristalinidad adecuado. Las muestras con cristalización en frío acumulan "historial térmico" [93, 88].

4.4.2. Análisis dinámico-mecánico (DMA)

Tabla 4.11 Valor del módulo de almacenamiento (E') a distintas temperaturas y de la temperatura de transición vítrea obtenida mediante DMA (T_g^*).

Material	E' [MPa] a -30 °C	E' [MPa] a 25 °C	E' [MPa] a 90 °C	T_g^* [°C]
PLA	2388 ± 37	2168 ± 33	48,3 ± 0,5	64,3 ± 2,9
PLA/20DIPT	2078 ± 34	1586 ± 21	76,6 ± 0,8	42,3 ± 1,9
PLA/20DMT	2077 ± 36	944 ± 12	87,1 ± 0,9	47,7 ± 2,2
PLA/20TOAC	1825 ± 29	1547 ± 24	56,5 ± 0,6	60,2 ± 2,7
PLA/20TOSU	1914 ± 30	1547 ± 24	56,5 ± 0,6	59,9 ± 2,7

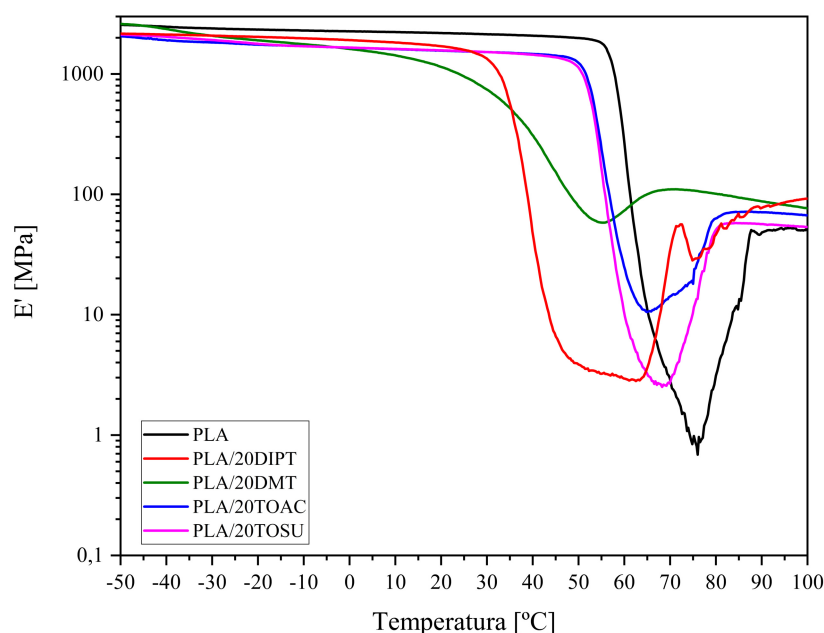


Figura 4.8 Módulo de almacenamiento de las formulaciones.

Los plastificantes tienen un impacto significativo tanto en el módulo de almacenamiento como en el factor de amortiguamiento dinámico.

La disminución del módulo de almacenamiento está asociado al aumento de la movilidad de las cadenas poliméricas con la incorporación de los plastificantes, y los aumentos a las cristalizaciones.

En el caso del PLA sin plastificar, se observa un pico muy estrecho en el factor de amortiguamiento dinámico ($\tan(\delta)$) con un valor máximo de aproximadamente 2,7 (valor extraído de la figura 4.9).

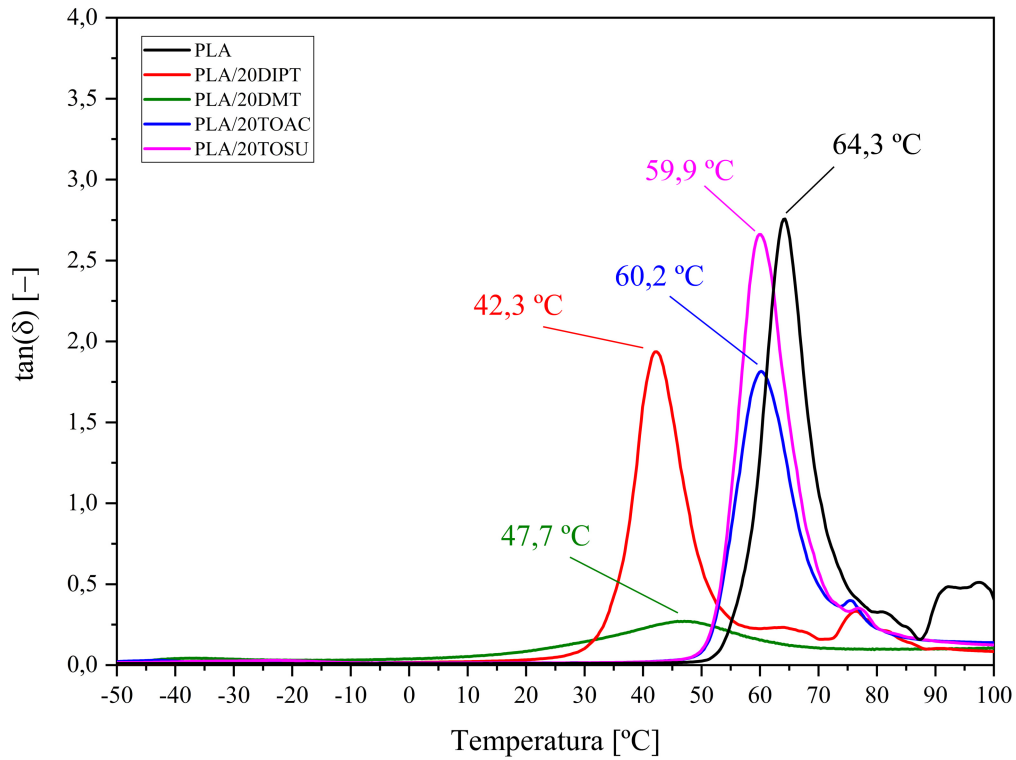


Figura 4.9 Factor de amortiguamiento de las formulaciones.

Sin embargo, en las formulaciones plastificadas, se presenta un pico más amplio con valores de $\tan(\delta)$ considerablemente bajos. Este fenómeno es similar al que fue reportado por Maiza *et al.* en formulaciones de PLA plastificado con ATBC y TEC en una disminución notable en la altura del pico relacionada con $\tan(\delta)$ [105].

4.5. Caracterización de los grupos funcionales

Los espectros se dividen en cuatro regiones: la región de los enlaces simples (intervalo $[4000; 2500]$ cm^{-1}), la región de los enlaces triples (intervalo $[2500; 2000]$ cm^{-1}), la región de los enlaces dobles (intervalo $[2000; 1500]$ cm^{-1}), y la región “huella dactilar” (intervalo $[1500; 600]$ cm^{-1}) [106].

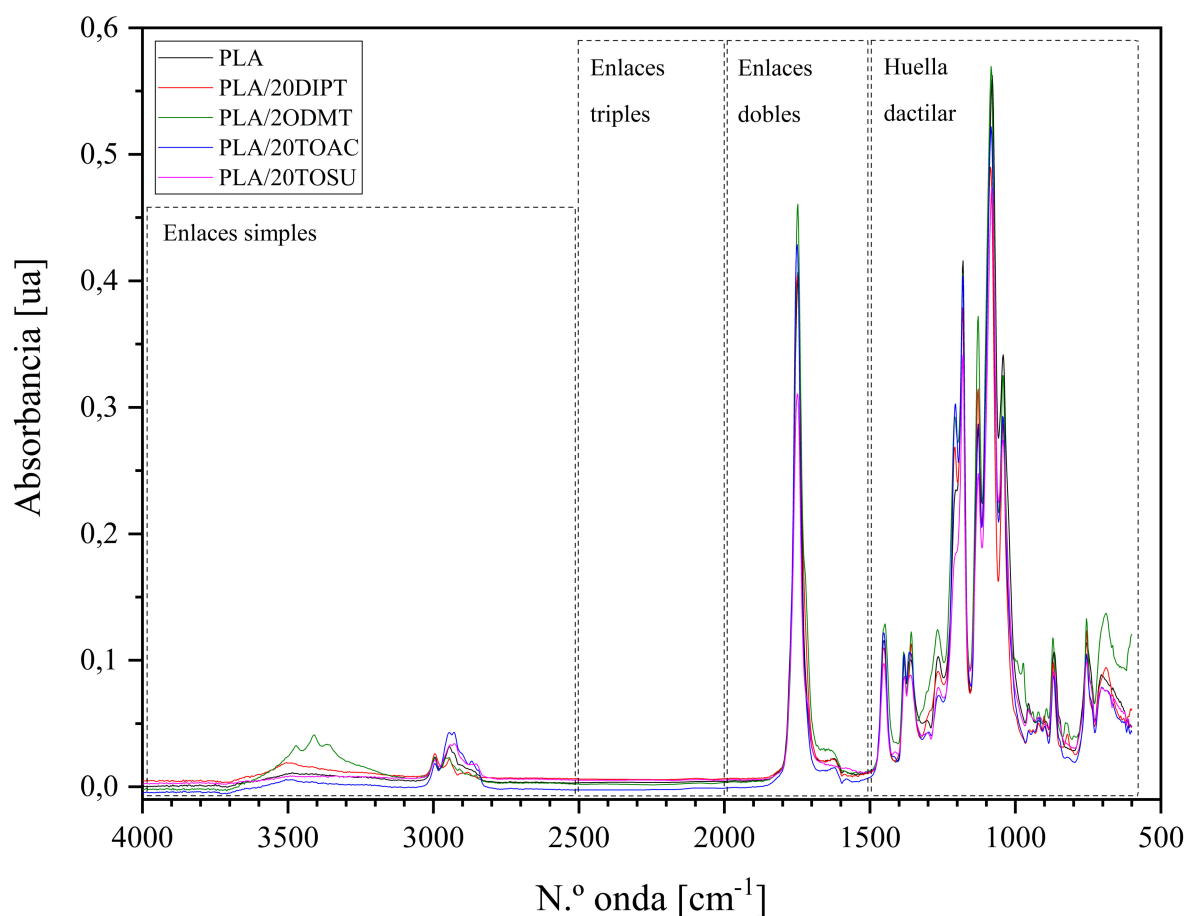


Figura 4.10 Regiones de los espectros FTIR.

Tal como se puede apreciar en la figura 4.10, en la región de triples enlaces no aparece ningún pico. Por lo tanto, la discusión se centrará en las otras regiones.

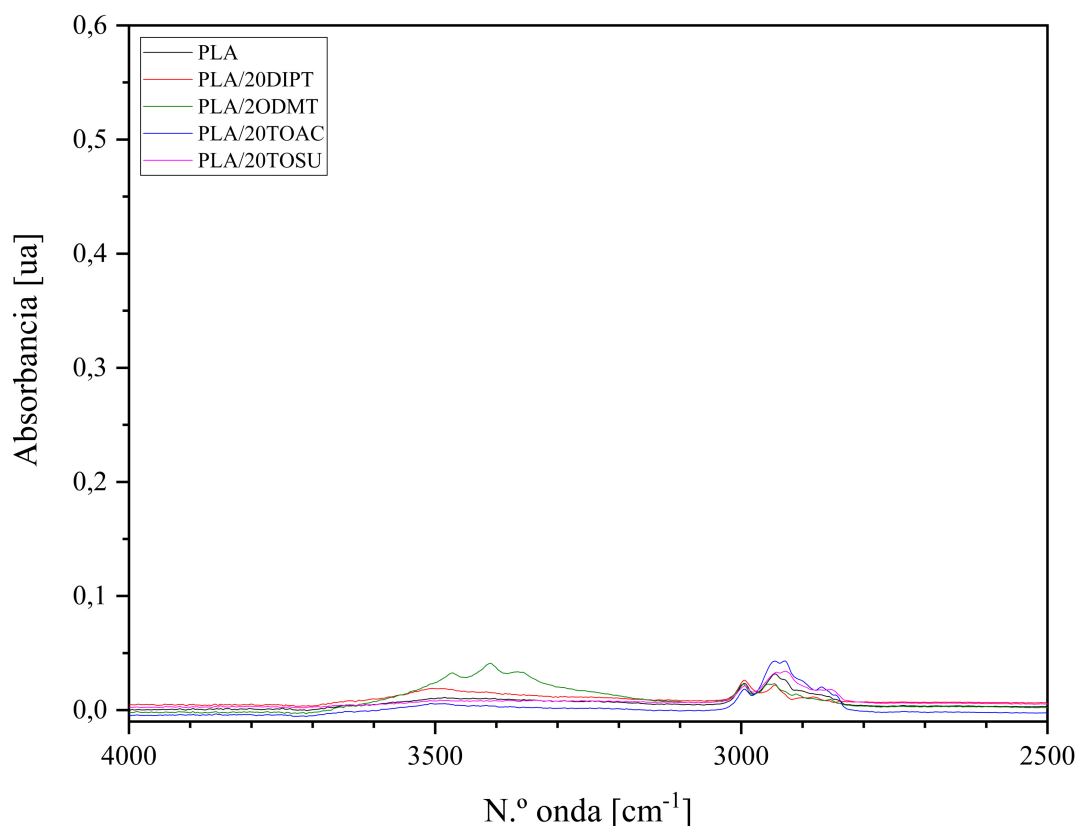
4.5.1. Región de los enlaces simples: de 4000 a 2500 cm^{-1} 

Figura 4.11 *Región de los enlaces simples de los espectros FTIR.*

Aparecen dos rangos con picos: 3800-3100 cm^{-1} y 3050-2800 cm^{-1} .

En el rango 3600-3100 cm^{-1} , ni el PLA ni los tocoferoles presentan picos relevantes [107, 108, 109]. Sin embargo, es útil para diferenciar el plastificante DIPT del plastificante DMT. El DIPT presenta una banda ancha con un pico centrado en torno a los 3500 cm^{-1} ; y el DMT presenta un banda ancha con tres picos, estando uno centrado también en torno los 3500 cm^{-1} . Todos estos picos están relacionados con estiramientos del enlace O-H del grupo carboxílico presente en los tartratos [110, 111, 112, 113, 114].

En el rango 3050-2800, el PLA presenta picos característicos en 3000 y 2950 cm^{-1} debido a estiramientos de los enlaces C-H del grupo metilo ($-\text{CH}_3$) [115, 68, 116].

En las formulaciones con tartratos, el ácido tartárico presenta picos característicos entre 3000 y 2800 cm^{-1} debidos a estiramientos de los enlaces C-H [117]. En sus derivados alquilo DMT y DIPT, también están presentes [118].

En las formulaciones con tocoferoles, el α -tocoferol también presenta estos picos debido a estiramientos de enlaces C-H de los grupos CH_2 y CH_3 del pertenecientes al fenilo [107].

4.5.2. Región de los enlaces dobles: de 2000 a 1500 cm^{-1}

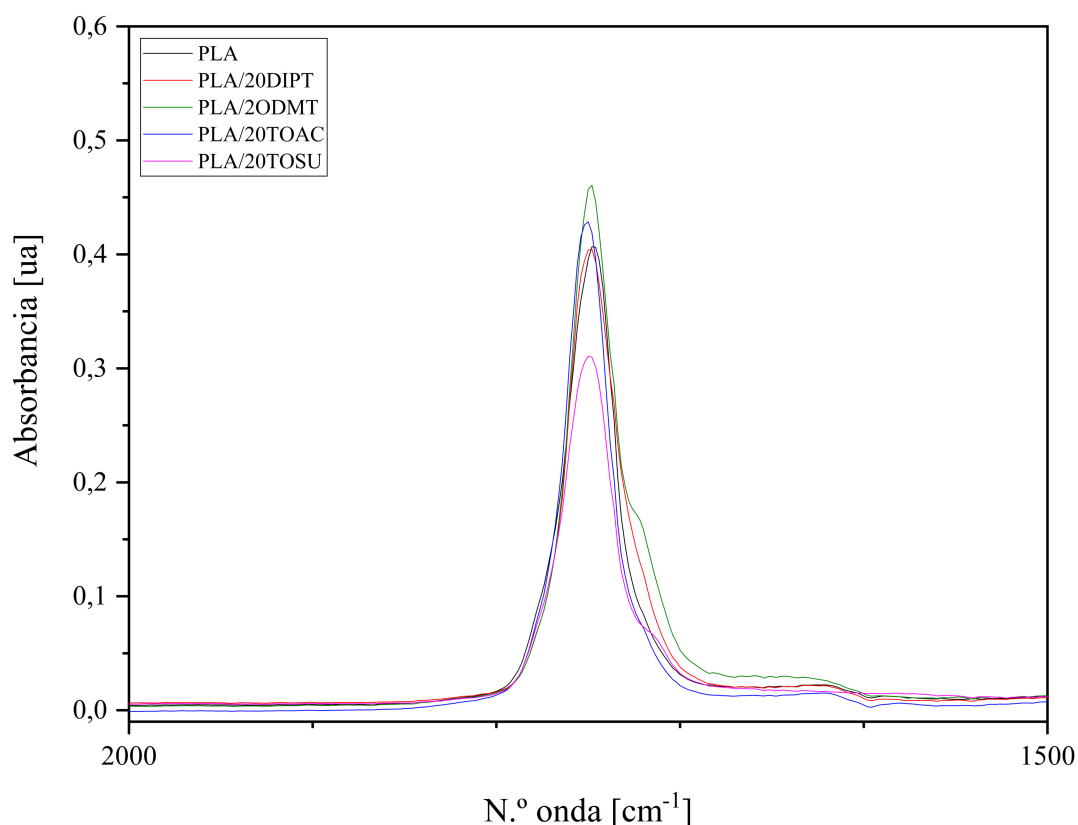


Figura 4.12 *Región de los enlaces dobles de los espectros FTIR.*

En 1750 cm^{-1} aparece un pico fuerte en todas las formulaciones. Indica las vibraciones de estiramiento del grupo funcional carboxilo ($\text{C}=\text{O}$) del grupo éster derivado del ácido carboxílico, y es uno de los más relevantes en el PLA [115].

En el caso de las formulaciones con tartratos, el ácido tartárico se identifica por la presencia de picos en el rango $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ [117]. En este caso, sus derivados el DIPT y el DMT presentan un fuerte pico de absorbancia en torno a los 1750 cm^{-1} [110, 113, 114].

En el caso de las formulaciones con tocoferoles, el α -tocoferol también presenta un pico característico en 1750 cm^{-1} [108, 109].

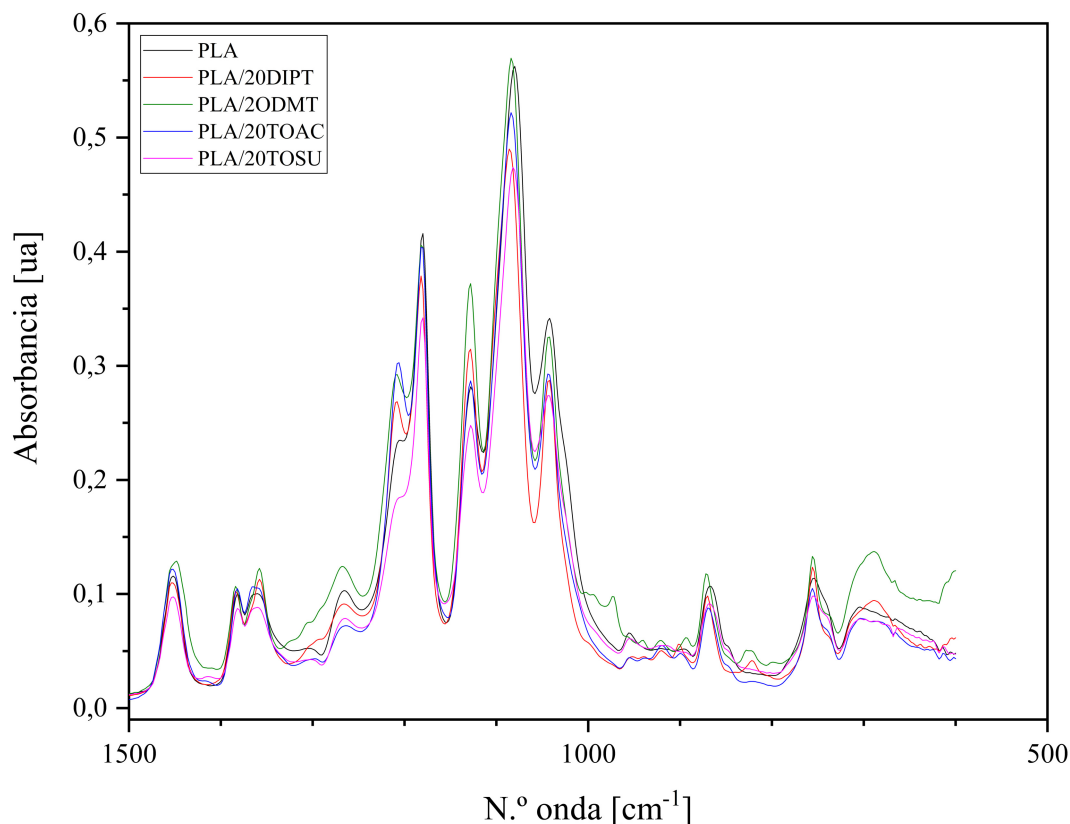
4.5.3. Región “huella dactilar”: de 1500 a 600 cm^{-1} 

Figura 4.13 Región “huella dactilar” de los espectros FTIR.

En el PLA, en el rango $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ aparecen picos debido a deformaciones simétricas y antisimétricas de los enlaces C-H en el grupo metilo [119]. El pico centrado en torno los 1450 cm^{-1} es uno de los más relevantes [68]. En el rango $1300\text{-}1000$ aparecen picos fuertes debido a estiramientos del enlace simple C-O y de los enlaces simples de C-O-C pertenecientes al grupo éster [120]. A partir de los 1000 cm^{-1} , los picos que aparecen son debidos a los enlaces simples C-C [68].

En el caso de los tartratos, el ácido tartárico y sus derivados alquilo también presentan picos característicos en el rango $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ocasionados por flexión del grupo -OH en torno a 1250 cm^{-1} y por flexión del grupo CH en torno a 1250 cm^{-1} [110, 111, 113, 114].

En el caso de los tocoferoles, el α -tocoferol se identifica principalmente por picos de absorbancia en torno a 1450 cm^{-1} debido a la flexión del grupo fenilo, en 1260 por la flexión del grupo metilo, y 1086 por la flexión del grupo fenilo [121, 122, 109].

4.6. Caracterización morfológica

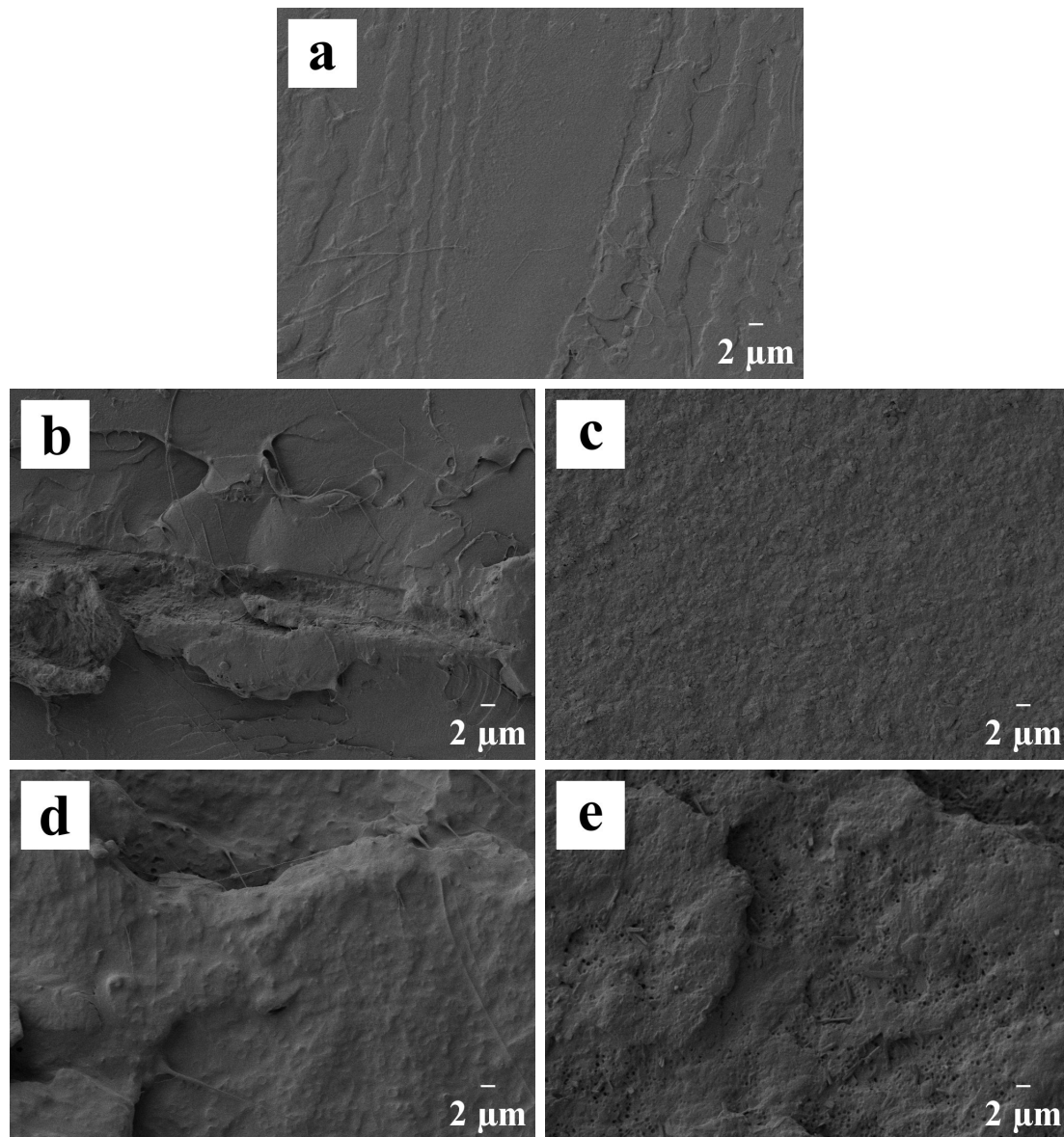


Figura 4.14 Superficies de fractura de los materiales tomadas a 1500 aumentos mediante FESEM: a) PLA, b) PLA/20 DIPT, c) PLA/20 DMT, d) PLA/20TOAC, e) PLA/20TOSU.

La superficie del PLA es lisa y laminada, lo que indica un comportamiento frágil frente a la fractura [123]. Concuera con la baja elongación a la rotura obtenida en la caracterización mecánica (4%).

La adición de los plastificantes ha originado que esa superficie lisa pase a ser rugosa, con fibrillas alargadas y grietas debidas a deformaciones antes de la rotura. Esto permite que se absorba mejor mayor energía antes de la rotura. [124].

Por otro lado, no se aprecia separación de fases en las formulaciones desarrolladas. Lo que indica buena miscibilidad entre el PLA y cada plastificante. Se cumple el cálculo teórico.

Gomez-Caturla *et al.* también obtuvieron morfologías de la fractura con estas mismas características al plastificar el PLA con terpenoides [125].

5

Conclusiones y líneas futuras

5.1. Conclusiones

Las propiedades dúctiles del PLA han sido mejoradas gracias a la incorporación de los plastificantes ecológicos de la familia de los tartratos y de los tocoferoles. Se ha podido evidenciar mayoritariamente gracias al empleo de técnicas de caracterización mecánicas y térmicas .

La primera evidencia importante de ello son los alargamientos a la rotura obtenidos. Con los plastificantes de la familia de los tartratos, DIPT y DMT, y con el plastificante TOSU de la familia de los tocoferoles, se han conseguido elongaciones a la rotura superiores al 150 %, una mejora del 400 % aproximadamente.

La segunda evidencia importante son las resistencias al impacto. Los mejores resultados se han obtenido con el DMT (N/B) y el TOAC (5,6 kJ m⁻²). Gracias a los plastificantes se ha triplicado el valor de la resistencia al impacto del PLA.

La tercera evidencia importante es la reducción de la transición vítrea del PLA. Indica que los plastificantes sí están haciendo efecto ya que la disminución de los valores está asociada a la movilidad de las cadenas poliméricas.

Gracias a la disminución de la temperatura de transición vítrea, el PLA ha podido cristalizar durante el procesado con mayor facilidad. Este hecho se justifica con la aparición de la entalpía y la temperatura de cristalización, y el aumento de la entalpía de fusión y los grados de cristalinidad.

El aumento de los grados de cristalinidad ha permitido aumentar la ductilidad sin disminuir demasiado las propiedades dúctiles del PLA. El DMT es el que menos ha cristalizado, como máximo un 38 %, y ha hecho que el PLA tenga módulos de elasticidad similares a los del polietileno.

Por el contrario, con el plastificante TOAC, se ha conseguido mayor cristalinidad (50 %) . Esto puede ser debido a un efecto nucleante del plastificante y/o a una modificación de la estructura cristalina. Con él, se han mantenido más las propiedades resistentes del PLA.

El TGA y el DTG han revelado que dada la volatilidad de los plastificantes, el PLA empieza a degradarse antes. Siendo esta degradación en dos fases: primero el plastificante y después el PLA.

El TMA muestra que las formulaciones con los plastificantes de la familia de los tartratos son más flexibles, y por tanto, cambian sus dimensiones con mayor facilidad que aquellas con los plastificantes de los tartratos.

El DMA muestra que las propiedades mecánicas de las muestras disminuyen con el aumento de la temperatura.

Con el FTIR se han identificado los grupos funcionales característicos de los componentes de las formulaciones. Siendo uno de los fundamentales, el pico de 1750 cm^{-1} correspondiente al doble enlace C=O del grupo éster.

El paso de una superficie lisa a una rugosa con filamentos y cavidades revela la mejora de la ductilidad del PLA con la adición de los plastificantes.

En vista de los resultados obtenidos, se valida la hipótesis de que los plastificantes ecológicos de la familia de los tartratos y de los tocoferoles mejoran las propiedades dúctiles del PLA.

Por último, estas formulaciones han permitido crear polímeros ecoeficientes capaces de sustituir a los polímeros tradicionales de origen petroquímico, cumpliendo así, con los objetivos planteados.

5.2. Líneas futuras

5.2.1. Ingeniería de materiales

Diseño de experimentos

En este TFM se ha probado únicamente con un 20% de plastificante. Un diseño de experimentos probando varios porcentajes de plastificante podría ayudar a optimizar las formulaciones desarrolladas.

Desarrollo de producto

Encontrar aplicaciones a las formulaciones. Por ejemplo, carcasas o chasis para robots que deben aguantar golpes sin romperse.

Estudio de costes

Calcular el precio de las formulaciones para saber si es rentable llevarla a la industria para su comercialización.

5.2.2. Procesado de materiales

Implementación de impresión 3D

Mediante un proceso de extrusión obtener filamentos para impresión 3D y después imprimir probetas normalizadas para ensayo de tracción y ensayo de impacto Charpy.

5.2.3. Caracterización de materiales

Ensayo de fluidez

Una posible aplicación de estos materiales es la cración de filamentos para impresión 3D. Con este ensayo se puede valorar el comportamiento reológico a la hora de extruirlo.

Estudio de biodegradabilidad

Analizar cuánto tiempo tarda en biodegradarse cada material y así obtener la vida útil.

Análisis de migración

Si se decide encontrar aplicaciones para su uso en contacto con alimentos, estudiar que no migra ningún componente químico al alimento.

Cálculo de la cinética de cristalización

Se ha detectado que la cinética de cristalización influye en el grado de cristalización y en como se forman las zonas cristalinas (esferulitas).

Microscopía óptica de luz polarizada

Mediante esta técnica se puede estudiar el tamaño de las esferulitas generadas a diferente velocidad. El tamaño de estas afecta a las propiedades mecánicas del polímero.

Referencias

- [1] *Biobased, biodegradable and compostable plastics*. URL: https://environment.ec.europa.eu/topics/plastics/biobased-biodegradable-and-compostable-plastics_en.
- [2] Wajid Ali et al. «Are bioplastics an ecofriendly alternative to fossil fuel plastics?». En: *Environmental Chemistry Letters* (2023), págs. 1-12.
- [3] Melanie Bergmann, Lars Gutow y Michael Klages. *Marine anthropogenic litter*. Springer Nature, 2015.
- [4] Valeria Hidalgo-Ruz et al. «Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification». En: *Environmental science & technology* 46.6 (2012), págs. 3060-3075.
- [5] Stephanie L Wright, Richard C Thompson y Tamara S Galloway. «The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review». En: *Environmental pollution* 178 (2013), págs. 483-492.
- [6] URL: <https://www.cas.org/resources/cas-insights/sustainability/microplastics-tackling-invisible-enemy>.
- [7] Rogers Wainkwa Chia et al. «Microplastic pollution in soil and groundwater: a review». En: *Environmental Chemistry Letters* 19.6 (2021), págs. 4211-4224.
- [8] Yueling Qi et al. «Impact of plastic mulch film debris on soil physicochemical and hydrological properties». En: *Environmental Pollution* 266 (2020), pág. 115097.
- [9] Juliana John et al. «Microplastics in mangroves and coral reef ecosystems: a review». En: *Environmental Chemistry Letters* (2022), págs. 1-20.

- [10] Pauline Pannetier et al. «Environmental samples of microplastics induce significant toxic effects in fish larvae». En: *Environment international* 134 (2020), pág. 105047.
- [11] Evgenios Agathokleous et al. «Ecological risks in a ‘plastic’ world: a threat to biological diversity?» En: *Journal of hazardous materials* 417 (2021), pág. 126035.
- [12] Asifa Ashrafy et al. «Microplastics Pollution: A Brief Review of Its Source and Abundance in Different Aquatic Ecosystems». En: *Journal of Hazardous Materials Advances* (2022), pág. 100215.
- [13] Bruna Alves. *Global plastic waste generation outlook 2020-2060*. Jul. de 2023. URL: <https://www.statista.com/statistics/1338839/global-plastic-waste-generation-outlook/>.
- [14] Abr. de 2023. URL: <https://www.european-bioplastics.org/>.
- [15] Sabu Thomas. *Handbook of Biopolymers*. eng. 1st ed. 2023. Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2023. ISBN: 9789811907104.
- [16] Jan-Georg Rosenboom, Robert Langer y Giovanni Traverso. «Bioplastics for a circular economy». En: *Nature Reviews Materials* 7.2 (2022), págs. 117-137.
- [17] Ghada Atiweh et al. «Environmental impact of bioplastic use: A review». En: *Heliyon* 7.9 (2021).
- [18] Layla Filiciotto y Gadi Rothenberg. «Biodegradable plastics: Standards, policies, and impacts». En: *ChemSusChem* 14.1 (2021), págs. 56-72.
- [19] Tanja Narancic et al. «Recent advances in bioplastics: application and biodegradation». En: *Polymers* 12.4 (2020), pág. 920.
- [20] Admin. *Plastics identification and classification*. Jun. de 2023. URL: <https://www.aimplas.net/blog/plastics-identification-and-classification/>.
- [21] K Jim Jem y Bowen Tan. «The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid)». En: *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 3.2 (2020), págs. 60-70.
- [22] S Mangaraj et al. «Application of biodegradable polymers in food packaging industry: A comprehensive review». En: *Journal of Packaging Technology and Research* 3 (2019), págs. 77-96.

-
- [23] Nur-Azzah Afifah Binti Taib et al. «A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer». En: *Polymer Bulletin* 80.2 (2023), págs. 1179-1213.
- [24] Dieter Veit. «Polylactic Acid». En: *Fibers: History, Production, Properties, Market*. Springer, 2023, págs. 739-748.
- [25] Ricardo Donate, Mario Monzón y María Elena Alemán-Domínguez. «Additive manufacturing of PLA-based scaffolds intended for bone regeneration and strategies to improve their biological properties». En: *e-Polymers* 20.1 (2020), págs. 571-599.
- [26] Evangelia Balla et al. «Poly (lactic Acid): A versatile biobased polymer for the future with multifunctional properties—From monomer synthesis, polymerization techniques and molecular weight increase to PLA applications». En: *Polymers* 13.11 (2021), pág. 1822.
- [27] Davide Refinettia et al. «Modeling and simulation of Poly (L-Lactide) polymerization in batch reactor». En: *CHEMICAL ENGINEERING* 37 (2014).
- [28] RA Ilyas et al. «Natural fiber-reinforced polylactic acid, polylactic acid blends and their composites for advanced applications». En: *Polymers* 14.1 (2022), pág. 202.
- [29] Shady Farah, Daniel G Anderson y Robert Langer. «Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—A comprehensive review». En: *Advanced drug delivery reviews* 107 (2016), págs. 367-392.
- [30] Tobias Standau et al. «Evaluation of the zero shear viscosity, the D-content and processing conditions as foam relevant parameters for autoclave foaming of standard polylactide (PLA)». En: *Materials* 13.6 (2020), pág. 1371.
- [31] EW Fischer, Hans J Sterzel y GKZZ Wegner. «Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions». En: *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 251 (1973), págs. 980-990.
- [32] Laura Aliotta et al. «Improvement of the PLA crystallinity and heat distortion temperature optimizing the content of nucleating agents and the injection molding cycle time». En: *Polymers* 14.5 (2022), pág. 977.
- [33] Hossein Ramezani Dana y Farnoosh Ebrahimi. «Synthesis, properties, and applications of polylactic acid-based polymers». En: *Polymer Engineering & Science* 63.1 (2023), págs. 22-43.

- [34] Erfan Rezvani Ghomi et al. «The life cycle assessment for polylactic acid (PLA) to make it a low-carbon material». En: *Polymers* 13.11 (2021), pág. 1854.
- [35] Antoni Nadal Gisbert et al. *Introducción a la ciencia e ingeniería de polímeros*. spa. Alcoy: El autor, 2001. ISBN: 8460733173.
- [36] T. Osswald et al. *Ciencia de Polímeros para Ingenieros*. GUADUALES, 2010.
- [37] Cor Koning et al. «Strategies for compatibilization of polymer blends». En: *Progress in polymer science* 23.4 (1998), págs. 707-757.
- [38] Leonid Ilyich Vayshbeyn et al. «Poly (lactic acid)-Based Blends: A Comprehensive Review». En: *Applied Sciences* 13.8 (2023), pág. 5148.
- [39] ME Broz, David L VanderHart y NR Washburn. «Structure and mechanical properties of poly (D, L-lactic acid)/poly (ϵ -caprolactone) blends». En: *Biomaterials* 24.23 (2003), págs. 4181-4190.
- [40] Long Jiang, Michael P Wolcott y Jinwen Zhang. «Study of biodegradable polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends». En: *Biomacromolecules* 7.1 (2006), págs. 199-207.
- [41] James Newell. *Ciencia de materiales-aplicaciones en ingeniería*. Alfaomega Grupo Editor, 2010.
- [42] Ahmed Z Naser et al. «Expanding poly (lactic acid)(PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs) applications: a review on modifications and effects». En: *Polymers* 13.23 (2021), pág. 4271.
- [43] Jin-San Yoon et al. «Effect of poly (ethylene glycol)-block-poly (L-lactide) on the poly [(R)-3-hydroxybutyrate]/poly (L-lactide) blends». En: *European polymer journal* 36.2 (2000), págs. 435-442.
- [44] Giovanni Maglio et al. «Compatibilized poly (ϵ -caprolactone)/poly (l-lactide) blends for biomedical uses». En: *Macromolecular rapid communications* 20.4 (1999), págs. 236-238.
- [45] Z Kulinski et al. «Plasticization of poly (L-lactide) with poly (propylene glycol)». En: *Biomacromolecules* 7.7 (2006), págs. 2128-2135.

-
- [46] Katalin Litauszki et al. «Combined effects of plasticizers and D-lactide content on the mechanical and morphological behavior of polylactic acid». En: *Heliyon* 9.4 (2023).
- [47] Massimo Baiardo et al. «Thermal and mechanical properties of plasticized poly (L-lactic acid)». En: *Journal of Applied Polymer Science* 90.7 (2003), págs. 1731-1738.
- [48] Puyou Jia et al. «Plasticizers derived from biomass resources: A short review». En: *Polymers* 10.12 (2018), pág. 1303.
- [49] Berit Brüster et al. «Plasticization of polylactide with myrcene and limonene as bio-based plasticizers: Conventional vs. reactive extrusion». En: *Polymers* 11.8 (2019), pág. 1363.
- [50] Kantima Chaochanchaikul y Pornlada Pongmuksuwan. «Influence of ozonized soybean oil as a biobased plasticizer on the toughness of polylactic acid». En: *Journal of Polymers and the Environment* (2021), págs. 1-11.
- [51] Ivan Dominguez-Candela et al. «Dual plasticizer/thermal stabilizer effect of epoxidized chia seed oil (*Salvia hispanica* L.) to improve ductility and thermal properties of poly (lactic acid)». En: *Polymers* 13.8 (2021), pág. 1283.
- [52] Luana C Llanes et al. «Mechanical and thermal properties of poly (lactic acid) plasticized with dibutyl maleate and fumarate isomers: Promising alternatives as biodegradable plasticizers». En: *European Polymer Journal* 142 (2021), pág. 110112.
- [53] Kunisuke Izawa et al. «4.16-Human-Environment interactions-taste». En: *Comprehensive natural products II* 4 (2010), págs. 631-671.
- [54] URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
- [55] Agnieszka Sobiecka et al. «Tartaric Acid and its Derivatives. Part 17. Synthesis and Applications of Tartrates». En: *Organic Preparations and Procedures International* 49.1 (2017), págs. 1-27.
- [56] Jaume Gomez-Caturla et al. «Improvement of Poly (lactide) Ductile Properties by Plasticization with Biobased Tartaric Acid Ester». En: *Macromolecular Materials and Engineering* (2023), pág. 2200694.

- [57] Krzysztof Zawada et al. «Esters of tartaric acid, a new class of potential “double green” plasticizers». En: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5.7 (2017), págs. 5999-6007.
- [58] Francesca Gamma y Silvia Spriano. «Vitamin E: a review of its application and methods of detection when combined with implant biomaterials». En: *Materials* 14.13 (2021), pág. 3691.
- [59] Paul Worsfold et al. *Encyclopedia of analytical science*. Elsevier, 2019.
- [60] Fereidoon Shahidi y Adriano Costa De Camargo. «Tocopherols and tocotrienols in common and emerging dietary sources: Occurrence, applications, and health benefits». En: *International journal of molecular sciences* 17.10 (2016), pág. 1745.
- [61] Zhiqiang Zou et al. «Research progress in enzymatic synthesis of vitamin E ester derivatives». En: *Catalysts* 11.6 (2021), pág. 739.
- [62] Jinyong Jiang et al. «Enhanced mechanical and antioxidant properties of biodegradable poly (lactic) acid-poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) film utilizing α -tocopherol for peach storage». En: *Packaging Technology and Science* 34.3 (2021), págs. 187-199.
- [63] Søren K Jensen, Ricarda M Engberg y Mette S Hedemann. «All-rac- α -tocopherol acetate is a better vitamin E source than all-rac- α -tocopherol succinate for broilers». En: *The Journal of nutrition* 129.7 (1999), págs. 1355-1360.
- [64] *Indicadores de la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible*. URL: <https://www.ine.es/dyngs/ODS/es/index.htm> (visitado 14-07-2023).
- [65] *Ministerio de Derechos Sociales y Agenda 2030 - Conoce la Agenda*. URL: https://www.mdsocialesa2030.gob.es/agenda2030/conoce%7B%5C_%7Dla%7B%5C_%7Dagenda.htm (visitado 14-07-2023).
- [66] Wenqiang Liu et al. «Polylactic acid (PLA)/cellulose nanowhiskers (CNWs) composite nanofibers: microstructural and properties analysis». En: *Journal of Composites Science* 2.1 (2018), pág. 4.
- [67] Antonio Greco y Francesca Ferrari. «Thermal behavior of PLA plasticized by commercial and cardanol-derived plasticizers and the effect on the mechanical properties». En: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 146.1 (2021), págs. 131-141.

- [68] Donald Garlotta. «A literature review of poly (lactic acid)». En: *Journal of Polymers and the Environment* 9 (2001), págs. 63-84.
- [69] Mettler-Toledo International Inc. all rights reserved. *Thermogravimetric Analyzer (TGA)*. Jun. de 2020. URL: https://www.mt.com/mx/es/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/ta-instruments/thermal-analysis-system-TGA-2.html.
- [70] URL: <https://www.tainstruments.com/q400/?lang=es>.
- [71] Mettler-Toledo International Inc. all rights reserved. *Sistema de Análisis térmico DMA 1*. Ago. de 2023. URL: https://www.mt.com/es/es/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/ta-instruments/thermal-analysis-system-DMA-1.html.
- [72] URL: <https://www.upv.es/entidades/SME/info/854395normalc.html>.
- [73] Dirk Willem Van Krevelen y Klaas Te Nijenhuis. *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. Elsevier, 2009.
- [74] David J Greenhalgh et al. «Solubility parameters as predictors of miscibility in solid dispersions». En: *Journal of pharmaceutical sciences* 88.11 (1999), págs. 1182-1190.
- [75] Alejandro Barandiaran et al. «Esters of Cinnamic Acid as Green Plasticizers for Polylactide Formulations with Improved Ductility». En: *Macromolecular Materials and Engineering* (2023), pág. 2300022.
- [76] Charles M Hansen. «The universality of the solubility parameter». En: *Industrial & engineering chemistry product research and development* 8.1 (1969), págs. 2-11.
- [77] Rafael Auras, Bruce Harte y Susan Selke. «An overview of polylactides as packaging materials». En: *Macromolecular bioscience* 4.9 (2004), págs. 835-864.
- [78] George Wypych. *Handbook of plasticizers*. ChemTec Publishing, 2004.
- [79] Sihama E Salih, Abdullkhalik F Hamood y Alyaa H Abd Alsalam. «Comparison of the characteristics of LDPE: PP and HDPE: PP polymer blends». En: *Modern Applied Science* 7.3 (2013), pág. 33.
- [80] Evan T Bird et al. «Materials selection of flexible open-cell foams in energy absorption applications». En: *Materials & Design* 137 (2018), págs. 414-421.

- [81] Huafeng Tian et al. «Effect of sorbitol plasticizer on the structure and properties of melt processed polyvinyl alcohol films». En: *Journal of food science* 82.12 (2017), págs. 2926-2932.
- [82] Anshu Anjali Singh et al. «Modulating the properties of polylactic acid for packaging applications using biobased plasticizers and naturally obtained fillers». En: *International journal of biological macromolecules* 153 (2020), págs. 1165-1175.
- [83] Juan Ivorra-Martinez et al. «The Potential of an Itaconic Acid Diester as Environmentally Friendly Plasticizer for Injection-Molded Polylactide Parts». En: *Macromolecular Materials and Engineering* 307.12 (2022), pág. 2200360.
- [84] Diego Lascano et al. «Development of injection-molded polylactide pieces with high toughness by the addition of lactic acid oligomer and characterization of their shape memory behavior». En: *Polymers* 11.12 (2019), pág. 2099.
- [85] J Ambrosio-Martín et al. «An effect of lactic acid oligomers on the barrier properties of polylactide». En: *Journal of Materials Science* 49 (2014), págs. 2975-2986.
- [86] Feng-Jiao Li et al. «Effect of polyethylene glycol on the crystallization and impact properties of polylactide-based blends». En: *Polymers for Advanced Technologies* 26.5 (2015), págs. 465-475.
- [87] Tammy L Smith et al. «The mechanism of action of sugar acetals as nucleating agents for polypropylene». En: *Macromolecules* 27.12 (1994), págs. 3147-3155.
- [88] Alfredo Güemes Gordo y Nuria Martín Piris. *Ciencia de materiales para ingenieros*. Pearson Educación, 2012.
- [89] JR Sarasua et al. «Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends». En: *Polymer Engineering & Science* 45.5 (2005), págs. 745-753.
- [90] Jin-Ze Li, Jerold M Schultz y Chi-Ming Chan. «The relationship between morphology and impact toughness of poly (L-lactic acid)/poly (ethylene oxide) blends». En: *Polymer* 63 (2015), págs. 179-188.
- [91] Tairong Kuang et al. «A facile structural manipulation strategy to prepare ultra-strong, super-tough, and thermally stable polylactide/nucleating agent composites». En: *Advanced Composites and Hybrid Materials* 5.2 (2022), págs. 948-959.

-
- [92] Mohamed Bouti, Ratiba Irinislmane y Naima Belhaneche-Bensemra. «Properties investigation of epoxidized sunflower oil as bioplasticizer for poly (lactic acid)». En: *Journal of Polymers and the Environment* 30.1 (2022), págs. 232-245.
- [93] Juan López Martínez et al. *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. spa. Valencia: Editorial UPV, 2003. ISBN: 849705475X.
- [94] Grazia Isa C Righetti et al. «Unveiling the Hidden Properties of Tomato Peels: Cutin Ester Derivatives as Bio-Based Plasticizers for Polylactic Acid». En: *Polymers* 15.8 (2023), pág. 1848.
- [95] Juan Carlos Cañadas Lorenzo. *Estudio del efecto de la cristalización fría y del envejecimiento físico en las relajaciones de los polímeros mediante la técnica de corrientes estimuladas térmicamente*. Universitat Politècnica de Catalunya, 1999.
- [96] Angela M Harris y Ellen C Lee. «Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity». En: *Journal of applied polymer science* 107.4 (2008), págs. 2246-2255.
- [97] J Ivorra-Martinez et al. «Effect of dibutyl itaconate on plasticization efficiency of a REX processed polylactide with peroxides». En: *Polymer Testing* 124 (2023), pág. 108059.
- [98] Maria Laura Di Lorenzo y René Androsch. *Synthesis, Structure and Properties of Poly (lactic acid)*. Vol. 279. Springer, 2018.
- [99] T Tábi, S Hajba y JG Kovács. «Effect of crystalline forms (α' and α) of poly (lactic acid) on its mechanical, thermo-mechanical, heat deflection temperature and creep properties». En: *European Polymer Journal* 82 (2016), págs. 232-243.
- [100] Maria Laura Di Lorenzo y René Androsch. «Influence of α' -/ α -crystal polymorphism on properties of poly (l-lactic acid)». En: *Polymer International* 68.3 (2019), 320-334.
- [101] Heather Simmons et al. «Improvements in the crystallinity and mechanical properties of PLA by nucleation and annealing». En: *Polymer Degradation and Stability* 166 (2019), págs. 248-257.

- [102] Hanwen Xiao, Wei Lu y Jen-Taut Yeh. «Effect of plasticizer on the crystallization behavior of poly (lactic acid)». En: *Journal of Applied Polymer Science* 113.1 (2009), págs. 112-121.
- [103] Marius Murariu et al. «Polylactide (PLA) designed with desired end-use properties: 1. PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances». En: *Polymers for Advanced Technologies* 19.6 (2008), págs. 636-646.
- [104] Valentina Sessini et al. «Bio-based polyether from limonene oxide catalytic ROP as green polymeric plasticizer for PLA». En: *Polymer* 210 (2020), pág. 123003.
- [105] Mounira Maiza et al. «Biobased additive plasticizing Polylactic acid (PLA)». En: *Polimeros* 25 (2015), págs. 581-590.
- [106] Asep Bayu Dani Nandiyanto, Rosi Oktiani y Risti Ragadhita. «How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material». En: *Indonesian Journal of Science and Technology* 4.1 (2019), págs. 97-118.
- [107] Paola Scarfato et al. «Preparation, characterization, and oxygen scavenging capacity of biodegradable α -tocopherol/PLA microparticles for active food packaging applications». En: *Polymer Composites* 38.5 (2017), págs. 981-986.
- [108] Chuan Cao et al. «The Characterization and Evaluation of the Synthesis of Large-ring Cyclodextrins (CD 9–CD 22) and α -tocopherol with Enhanced Thermal Stability». En: *RSC advances* 10.11 (2020), págs. 6584-6591.
- [109] URL: <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/quality/spectra/197/778/ATIR0005755.pdf>.
- [110] Katia Le Barbu-Debus et al. «Homochiral vs. heterochiral sodium core dimers of tartaric acid esters: A mass spectrometry and vibrational spectroscopy study». En: *Journal of Molecular Structure* 1205 (2020), pág. 127583.
- [111] Jianhua Lv et al. «The Study of Deep Eutectic Solvent Based on Choline Chloride and l-(+)-Tartaric Acid Diethyl Ester for Transdermal Delivery System». En: *AAPS PharmSciTech* 23.7 (2022), pág. 252.
- [112] SA Martin Britto Dhas et al. «Growth and characterization of l-Tartaric acid, an NLO material». En: *Journal of crystal growth* 309.1 (2007), págs. 48-52.

-
- [113] URL: <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/quality/spectra/148/906/ATIR0004838.pdf>.
- [114] URL: <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/quality/spectra/365/371/ATIR0002382.pdf>.
- [115] Luis Quiles-Carrillo et al. «Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil». En: *Industrial Crops and Products* 111 (2018), págs. 878-888.
- [116] Hyung Woo Lee et al. «Molecular Weight and Structural Properties of Biodegradable PLA Synthesized with Different Catalysts by Direct Melt Polycondensation.» En: *Journal of Engineering & Technological Sciences* 47.4 (2015).
- [117] D Yalcin et al. «Characterization and recovery of tartaric acid from wastes of wine and grape juice industries». En: *Journal of thermal analysis and calorimetry* 94.3 (2008), págs. 767-771.
- [118] Nilava Debabhuti et al. «Development of QCM sensor to detect α -terpinyl acetate in cardamom». En: *Sensors and Actuators A: Physical* 319 (2021), pág. 112521.
- [119] Birgit Braun, John R Dorgan y Steven F Dec. «Infrared spectroscopic determination of lactide concentration in polylactide: an improved methodology». En: *Macromolecules* 39.26 (2006), págs. 9302-9310.
- [120] Sergio Torres-Giner et al. «Optimization of electrospun polylactide-based ultrathin fibers for osteoconductive bone scaffolds». En: *Journal of Applied Polymer Science* 122.2 (2011), págs. 914-925.
- [121] Maria R Bronze et al. «Rapid Determination of alpha-Tocopherol in Vegetable Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy». En: (2015).
- [122] YB Che Man, W Ammawath y MES Mirghani. «Determining α -tocopherol in refined bleached and deodorized palm olein by Fourier transform infrared spectroscopy». En: *Food Chemistry* 90.1-2 (2005), págs. 323-327.
- [123] Honghong Gao y Tao Qiang. «Fracture surface morphology and impact strength of cellulose/PLA composites». En: *Materials* 10.6 (2017), pág. 624.
- [124] Qingtao Zeng et al. «Fracture behavior of highly toughened poly (lactic acid)/ethylene-co-vinyl acetate blends». En: *e-Polymers* 18.2 (2018), págs. 153-162.

- [125] J Gomez-Caturla et al. «Development and Characterization of New Environmentally Friendly Polylactide Formulations with Terpenoid-Based Plasticizers with Improved Ductility». En: *Journal of Polymers and the Environment* (2023), págs. 1-14.

