



industriales  
etsii

Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial

# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

## Optimización de parámetros de extrusión de PLA y un derivado modificado con líquidos iónicos

**TRABAJO FIN DE GRADO**

GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA (BOE 30-11-2011)

**Autor:** Infantes Serrano, David  
**Director:** Pamies Porras, Ramón Francisco  
**Codirector:** Sánchez Rodríguez, Cristian



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena

Cartagena, 04 de septiembre de 2020



## Abreviaturas y símbolos

<b>DSC</b>	<i>Calorimetría diferencial de barrido</i>
<b>LAW</b>	<i>Ácido poliláctico + Líquido iónico, extruido con perfil de alta temperatura y enfriado mediante agua a 40 °C</i>
<b>LBW</b>	<i>Ácido poliláctico + Líquido iónico, extruido con perfil de baja temperatura y enfriado mediante agua a 40 °C</i>
<b>LI</b>	<i>Líquido iónico</i>
<b>MFI</b>	<i>Índice de fluidez de materiales</i>
<b>PAA</b>	<i>Ácido poliláctico, extruido con perfil de alta temperatura y enfriado mediante aire a temperatura ambiente</i>
<b>PAW</b>	<i>Ácido poliláctico, extruido con perfil de alta temperatura y enfriado mediante agua a temperatura ambiente</i>
<b>PAW40</b>	<i>Ácido poliláctico, extruido con perfil de alta temperatura y enfriado mediante agua a 40 °C</i>
<b>PBA</b>	<i>Ácido poliláctico, extruido con perfil de baja temperatura y enfriado mediante aire a temperatura ambiente</i>
<b>PBW</b>	<i>Ácido poliláctico, extruido con perfil de baja temperatura y enfriado mediante agua a temperatura ambiente</i>
<b>PBW40</b>	<i>Ácido poliláctico, extruido con perfil de baja temperatura y enfriado mediante agua a 40 °C</i>
<b>PLA</b>	<i>Ácido poliláctico</i>
<b>ROP</b>	<i>Polimerización de apertura de anillo (“ring-opening polymerization”)</i>
<b>SME</b>	<i>Energía mecánica específica</i>
<b>T<sub>50</sub></b>	<i>Temperatura a la que se ha degradado el 50% del material en el TGA</i>
<b>Tg</b>	<i>Temperatura de transición vítrea</i>
<b>TGA</b>	<i>Análisis termogravimétrico</i>

## Índice de figuras

Figura 1: Métodos de polimerización usados industrialmente: a) en masa, b) en solución, c) en suspensión, d) en emulsión .....	2
Figura 2: Cambio del volumen específico con respecto a la temperatura en termoplásticos.....	3
Figura 3: Perfil de una inyectora .....	5
Figura 4: Vista de sección de una extrusora (simple husillo).....	5
Figura 5: Esquema de tornillo corrotantes .....	6
Figura 6: Doble husillo corrotante y entrelazado.....	7
Figura 7: Moldeo por soplado. a) línea de aire, b) troquel, c) molde, d) sección de tubo .....	7
Figura 8: Moldeo por compresión.....	8
Figura 9: Moldeo por transferencia.....	8
Figura 10: Plásticos actuales y emergentes y su biodegradabilidad [5] .....	11
Figura 11: Mecanismo ROP para PLA. ....	13
Figura 12: Tipos de ácidos lácticos obtenidos de las materias primas. ....	14
Figura 13: Algunos de los líquidos iónicos más utilizados [16] .....	19
Figura 14: Estructura molecular del PLA.....	23
Figura 15: Balanza ATILON ATL-2202-I .....	25
Figura 16: estufa de vacío Binder APT VB23 .....	25
Figura 17: Microextrusora TwinLab 10 (derecha) junto a la bañera de enfriamiento .....	26
Figura 18: Esquema de sistema "starve feed" .....	26
Figura 19: Alimentador con el motor antiguo.....	27
Figura 20: Alimentador con el motor nuevo.....	27
Figura 21: Tornillo sin fin en el interior del alimentador .....	28
Figura 22: Sistema "starve feed" montado sobre la extrusora .....	28
Figura 23: Pantalla de la extrusora donde se muestra las 5 zonas calefactadas .....	29
Figura 24: Disposición de los diferentes elementos en la extrusora.....	30
Figura 25: Bañera de enfriamiento .....	32
Figura 26: Sistema de recirculación.....	32
Figura 27: Sistema de enfriamiento (completo) .....	33
Figura 28: Peletizadora .....	33
Figura 29: Calorímetro diferencial DSC-822e (con detalle del horno) .....	34
Figura 30: TGA/DSC 1 HT .....	35
Figura 31: Método empleado para determinar el caudal de alimentación.....	41
Figura 32: Paso del hilo de PLA por la bañera en enfriamiento .....	43
Figura 33: Introducción del hilo de PLA a la peletizadora .....	44
Figura 34: Aglomeración de PLA en la tolva principal .....	46
Figura 35: Pellets. De izquierda a derecha: PAA, PAW, PAW40, LAW40.....	55
Figura 36: Pellets. De izquierda a derecha: PBA, PBW, PBW40, LBW40 .....	55
Figura 37: Pellets. De izquierda a derecha: PBA, PAA .....	55
Figura 38: Pellets. De izquierda a derecha: PAW, PAW40, PBW, PBW40, LAW, LBW.....	55

## Índice de tablas

Tabla 1: Propiedades térmicas según la ficha técnica .....	23
Tabla 2: Propiedades del PLA según CES 2010.....	24
Tabla 3: Elementos en la microextrusora TwinLab 10mm .....	30
Tabla 4: Características técnicas de la extrusora TwinLab 10 mm.....	31
Tabla 5: Características del DSC-822e .....	34
Tabla 6: Características del TGA/DSC 1 HT .....	35
Tabla 7: Perfiles de temperatura utilizados.....	42
Tabla 8: Parámetros de la extrusora y peletizadora al extruir PLA puro en diferentes condiciones ...	45
Tabla 9: Variables obtenidas al extruir PLA puro en diferentes condiciones .....	46
Tabla 10: Parámetros de la extrusora y peletizadora al extruir PLA + LI en diferentes condiciones ...	47
Tabla 11: Variables obtenidas al extruir PLA + LI en diferentes condiciones.....	47
Tabla 12: Programa empleado en DSC .....	49
Tabla 13: Variación del PLA + LI con respecto al PLA puro .....	52
Tabla 14: Temperaturas a las que se ha degradado la mitad del material.....	53
Tabla 15: RPM del alimentador del motor antiguo .....	63
Tabla 16: Caudal de PLA aportado por el motor antiguo .....	63
Tabla 17: RPM del alimentador del motor nuevo .....	64
Tabla 18: Caudal de PLA aportado por el motor nuevo .....	65
Tabla 19: Resultados del DSC .....	65

## Índice de gráficas

Gráfica 1: Número de artículos sobre PLA por años (2000-2020) (Fuente: Web of Science).....	12
Gráfica 2: Evolución de las publicaciones sobre líquidos iónicos (1990-2006) [17].....	18
Gráfica 3: RPM mostrados en la pantalla vs. RPM reales.....	39
Gráfica 4: Caudal aportado por ambos motores.....	40
Gráfica 5: Programa empleado en DSC .....	49
Gráfica 6: Calorimetría de barrido (DSC). Gráfica a) perfil de alta temperatura; gráfica b) perfil de baja temperatura.....	50
Gráfica 7: Representación de los datos obtenidos en el DSC. En la superior se representa Tg y Tpeak y en la inferior la variación de Cp y Hrel.....	51
Gráfica 8: Análisis termogravimétrico (TGA) .....	53

# Índice

Abreviaturas y símbolos .....	i
Índice de figuras .....	i
Índice de tablas .....	iii
Índice de gráficas.....	iii
1. Introducción .....	1
1.1 Plásticos termoplásticos y su procesamiento industrial mediante extrusión.....	1
1.2 Problemas medioambientales generados por la industria del plástico.....	10
1.3 El ácido poliláctico .....	12
1.4 Líquidos iónicos y su uso como aditivos en la tecnología de los plásticos .....	18
2. Objetivos.....	21
3. Materiales y equipos .....	23
3.1 Ácido poliláctico (PLA) .....	23
3.2 Líquido iónico .....	24
3.3 Equipo.....	25
3.3.1 Balanza de precisión.....	25
3.3.2 Estufa de vacío .....	25
3.3.3 Microextrusora .....	26
3.3.4 Bañera de enfriamiento .....	31
3.3.5 Peletizadora.....	33
3.4 Equipos de caracterización y análisis.....	34
3.4.1 Calorímetro diferencial de barrido (DSC) .....	34
3.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA).....	35
4. Procedimiento experimental .....	37
4.1 Calibración de la extrusora .....	37
4.1.1 Calibración de las RPM del sistema de alimentación.....	37
4.1.2 Determinación del caudal de alimentación para el motor antiguo .....	39
4.1.3 Determinación del caudal de alimentación para el motor nuevo .....	40
4.2 Extrusión .....	42
4.2.1 Extrusión de PLA puro .....	42
4.2.2 Extrusión de PLA con LI .....	46
4.3 Caracterización de los materiales obtenidos .....	49
4.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	49
4.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA).....	53
4.3.3 Coloración.....	54
5. Resumen y futuras líneas de trabajo .....	57
6. Bibliografía .....	59
Anexos .....	63

## 1. Introducción

### 1.1 Plásticos termoplásticos y su procesamiento industrial mediante extrusión

Desde el último siglo, el uso de plásticos ha ido en aumento y ya no concebimos una vida sin ellos. Los plásticos han alcanzado gran relevancia en ingeniería debido a que poseen una amplia variedad de propiedades, las cuales algunas sólo poseen este tipo de materiales, a la par de tener un coste bajo, en la mayoría de los casos. Las principales ventajas de este tipo de materiales son el menor peso, debido a su baja densidad, la reducción de ruido y menor número de operaciones de acabado, incluso la no necesidad de lubricación entre piezas, o sus propiedades aislantes. [1]

Si nos fijamos en su comportamiento termomecánico, existen tres tipos diferentes de polímeros: termoplásticos, termoestables y elastómeros. La principal diferencia entre estos polímeros es que los termoplásticos son polímeros que pueden fundir a altas temperaturas, moldearse y volver a su rigidez al enfriarse. Este tipo de plástico puede refundirse, por lo que son reciclables. Los termoestables por su parte no se pueden fundir, y al aplicarles altas temperaturas se degradan volviéndolos inservibles. Por último, los elastómeros son polímeros con una alta elasticidad a temperatura ambiente, al contrario de los otros dos anteriores que eran rígidos, lo cuál permite grandes deformaciones al aplicarse una determinada fuerza y tras cesar esta volver a su forma original. [1]

Estos materiales, originalmente se han obtenido de material primas fósiles, como el gas natural o el petróleo, aunque actualmente existen otras fuentes debido al incremento del uso de biopolímeros o polímeros basados en materias primas naturales, como se comentará en el siguiente apartado. Los plásticos están formados por pequeñas unidades que se repiten, denominadas monómeros. Un mismo polímero puede estar formado por un único monómero, o por una combinación de dos o más diferentes. Por lo tanto, estos monómeros han de pasar por un proceso denominado polimerización antes de ser procesados para formar productos elaborados finales. [1]

Los procesos de polimerización más comunes son: polimerización en masa, en solución, en suspensión y en emulsión. La polimerización en masa consiste en un monómero con un indicador un tanque con un agitador con la posibilidad de ser calentado o enfriado. Si el polímero es combinación de varios monómeros, uno se introduce inicialmente en el tanque, mientras que el otro se introduce lentamente durante el proceso. En cuanto a la polimerización en solución, esta es similar a en masa, con la diferencia de que el monómero es disuelto en un disolvente, en lugar de estar directamente. La ventaja de este con respecto al anterior es que el disolvente absorbe el calor de la reacción, reduciendo la velocidad de reacción. En la polimerización en suspensión el monómero se mezcla con un indicador y se introduce en suspensión en agua, la cuál absorbe el calor de la reacción. Este proceso se utiliza sobre todo para la obtención de polímeros de tipo vinilo. Por último, la polimerización en emulsión es similar a la de en suspensión con la diferencia de que se añade un emulsionante para obtener partículas más pequeñas. [1]

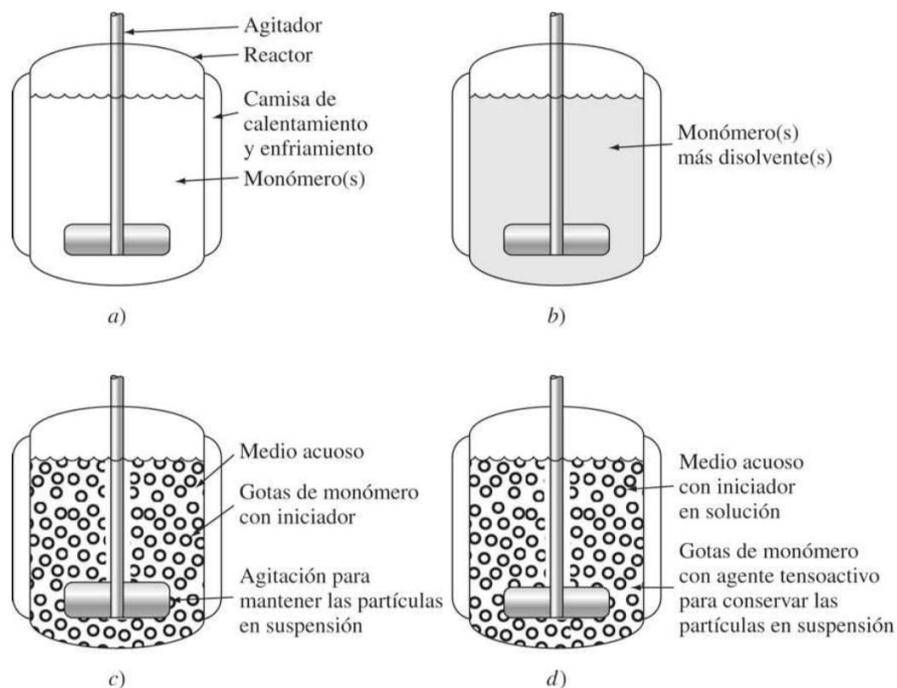


Figura 1: Métodos de polimerización usados industrialmente: a) en masa, b) en solución, c) en suspensión, d) en emulsión

Como se ha comentado anteriormente, los termoplásticos pueden ser calentados para darles la forma deseada y enfriados para que conserven esta. Pueden refundirse repetidas veces antes de perder sus propiedades. Están formados por largas cadenas de enlaces covalentes, que a su vez están unidas entre sí por enlaces secundarios, de menor

intensidad que los primeros. Por lo tanto, hay que comentar dos temperaturas específicas: la temperatura de fusión,  $T_m$ , y la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . Por encima de la temperatura de fusión el material se encuentra en estado líquido. Entre las temperaturas  $T_m$  y  $T_g$ , el material se encontrará en un estado viscoso y, por último, por debajo de la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , el material se encuentra en estado sólido, con una fragilidad similar a la del vidrio. Estructuralmente, este comportamiento se explica en el sentido que, por debajo de la temperatura de transición vítrea, todos los enlaces nombrados anteriormente existen, restringiendo enormemente el movimiento de las cadenas, mientras que, si se eleva la temperatura por encima de  $T_g$ , los enlaces secundarios desaparecen, permitiendo una mayor movilidad de las cadenas principales. [1]

Dentro de los termoplásticos, se podría hacer una división según su estructura, diferenciando entre los que tienen estructura parcialmente cristalina y los no cristalinos. Los termoplásticos cristalinos suelen mostrar una rápida disminución del volumen específico, volumen por unidad de masa, una vez pasa la temperatura de fusión, y vuelve a estabilizarse con una pendiente menor una vez su temperatura es inferior a la temperatura de transición vítrea. En cuanto a los termoplásticos no cristalinos, estos no presentan esa disminución repentina del volumen específico entre las temperaturas  $T_g$  y  $T_m$ . Esta tendencia se puede apreciar en la figura 2. [1]

Entre los termoplásticos más utilizados se encuentran: el polietileno, el poliestireno, ABS, el polimetilmetacrilato (PMMA), el polipropileno o el policloruro de vinilo. [1]

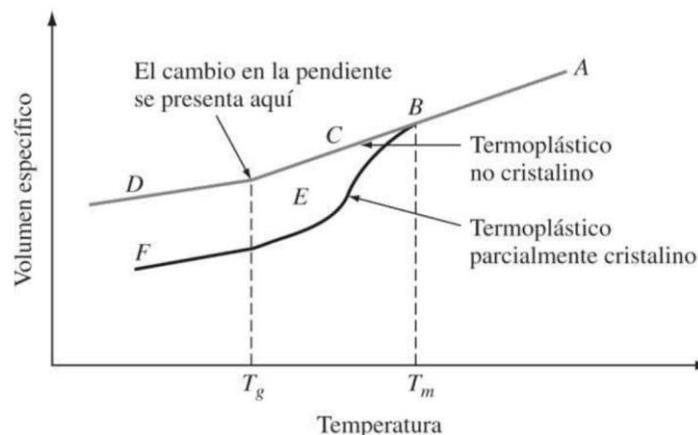


Figura 2: Cambio del volumen específico con respecto a la temperatura en termoplásticos

Por su parte, los polímeros termoestables adquieren una forma permanente al ser “curados” y no se pueden fundir, ya que se degradan o descomponen. Estos por su parte, están formados por una red de átomos unidos mediante enlaces covalentes. Cuando este tipo de plásticos pasa por el proceso de polimerización, estos no son completamente polimerizados, ya que esto se realiza durante el proceso final donde se le da forma, mediante una reacción que se activa mediante calor o presión. Entre sus ventajas se encuentran su alta estabilidad térmica, rigidez y estabilidad dimensional, su baja densidad y sus propiedades aislantes eléctricas y térmicas. [1]

Una vez los plásticos son polimerizados, mediante los procesos anteriormente descritos, el material puede ser procesado para darle su forma final. El método de procesamiento dependerá del tipo del material que tengamos, por lo que para materiales termoplásticos principalmente se utilizarán procesos como la inyección, la extrusión el moldeo por soplado o el termoconformado; mientras que para los termoestables se utilizan procesos como el moldeo por compresión, por transferencia o por inyección. [1]

El moldeo por inyección consiste un husillo donde el material es fundido, tras ser introducido mediante una tolva. Cuando se funde suficiente material, el final del husillo empuja el material hacia un molde, el cual le da la forma deseada. Este molde es refrigerado por aire o agua para un rápido enfriamiento y el producto se extrae mediante aire comprimido o unos pivotes eyectores. Durante el enfriamiento la punta del husillo mantiene la presión en el material del molde para que este no pierda la forma durante el enfriamiento. Entre las ventajas que posee este método están: la alta calidad y velocidad a la que se producen las piezas, bajos costes de mano de obra y gran automatización, y la posibilidad de obtener formas complicadas. Sin embargo, entre sus defectos se encuentra el alto coste del molde, por lo que deben ser tiradas largas para poder ser rentable, y que debe ser controlado con periodicidad para seguir obteniendo productos de calidad.

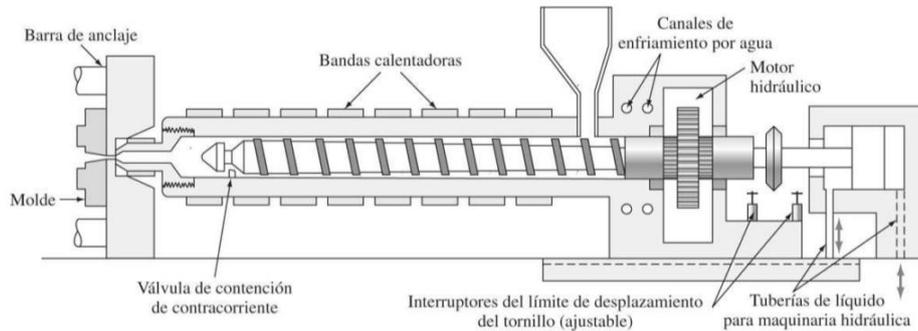


Figura 3: Perfil de una inyectora

El método utilizado en este Trabajo de Fin de Grado para procesar el material será la extrusión. Según la RAE la extrusión es la acción y efecto de extrudir, lo cual lo definen como dar forma a una masa metálica, plástica, etc., haciéndola salir por una abertura especialmente dispuesta. Para aplicar este proceso precisaremos de una extrusora, máquina que combina altas temperaturas junto a una alta energía específica (SME) durante un determinado intervalo de tiempo, normalmente corto. Se suele utilizar una extrusora de doble tornillo, ya que permite un mayor mezclado que las de husillo único, aunque también las hay de un solo husillo. Aquí, en el husillo, el material es transportado y mezclado, cuando se introduce más de uno, a través del espacio entre tornillos, que suele ser del orden de micrómetros. En el interior de la extrusora, los propios tornillos precisaran de elementos que transporten el material mientras es calentado, y elementos que hagan posible el mezclado, para obtener una correcta homogeneidad, para luego forzarlo a salir por un orificio con la forma que se quiere que tenga el producto final, la cuál suele variar entre varillas, tuberías, láminas o películas. [1,2]

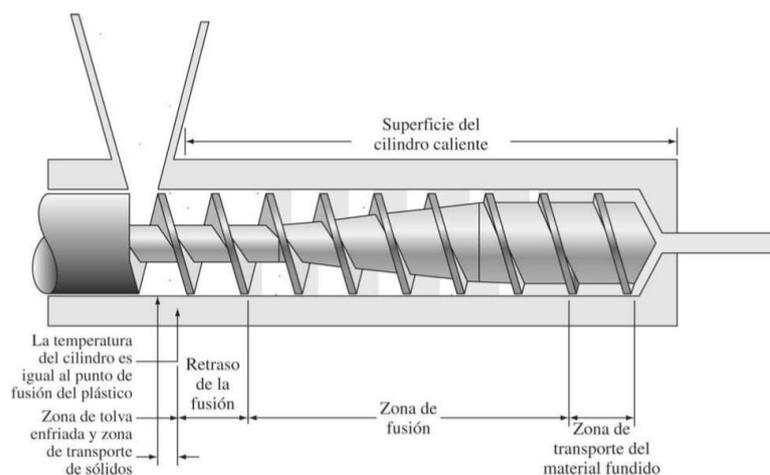


Figura 4: Vista de sección de una extrusora (simple husillo)

Cuando a la matriz de PLA se le añaden otros compuestos, un aumento de la velocidad del tornillo mejora la dispersión por la matriz, y, por tanto, reduce también las aglomeraciones. El perfil de temperatura, la relación diámetro/largo del tornillo y el perfil del tornillo también influyen en las propiedades del polímero. [3] Estudios han destacado, que un ciclo con múltiples extrusiones también mejora la dispersión de los aditivos sobre la matriz. [2]

Es importante un enfriamiento, relativamente rápido, por debajo de la temperatura de transición vítrea al salir de la extrusora, para que el material no pierda la forma obtenida. Generalmente el enfriamiento se realiza mediante un chorro de aire o agua, dependiendo del material. [1]

Dependiendo del sentido de giro de los husillos, estos podrán ser corrotantes, si el sentido de giro es el mismo, como ocurrirá en nuestro caso, o contrarrotante, si los sentidos de giro son opuestos.

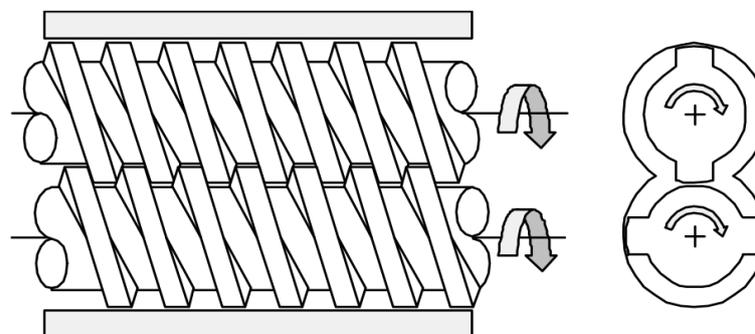


Figura 5: Esquema de tornillo corrotantes

Como se ha nombrado con anterioridad, el doble husillo posee elementos de transporte y de mezclado, lo cual es posible debido a la proximidad y entrelazamiento de ambos tornillos. En la siguiente figura, se puede apreciar este entrelazamiento del que estamos hablando.



Figura 6: Doble husillo corrotante y entrelazado

En el modelo por soplado, un tubo, o cilindro, caliente se coloca en las mordazas de un molde, donde posteriormente, mediante un chorro del aire, el plástico es empujado y moldeado contra las paredes del molde. [1]

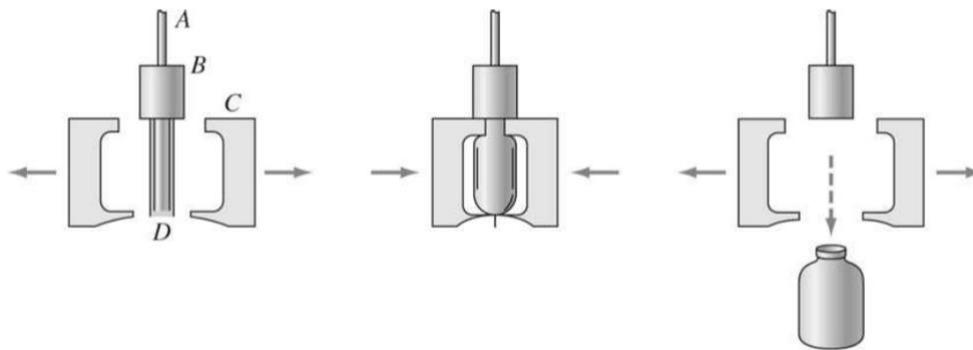


Figura 7: Moldeo por soplado. a) línea de aire, b) troquel, c) molde, d) sección de tubo

Por último, para los materiales termoplásticos, el termoconformado consiste en una lámina de material, calentado, que se adapta a un molde mediante el uso de presión. [1]

En cuanto a los materiales termoestables, comenzaremos con el moldeo por compresión, en el cual el material, precalentado, se coloca en el molde y posteriormente la parte superior de este, presiona el material hacia abajo. Finalmente, se debe eliminar la rebaba existente, lo cual supone un inconveniente. En cuanto a sus ventajas estas son: se usan moldes sencillos, por lo que el coste de estos es relativamente bajo; sumado a la poca abrasión que sufren debida al flujo de material y la posibilidad de obtener piezas grandes. Entre sus inconvenientes se encuentran, la necesidad de eliminar rebabas, como se ha comentado, y la imposibilidad de obtener formas complicadas. [1]

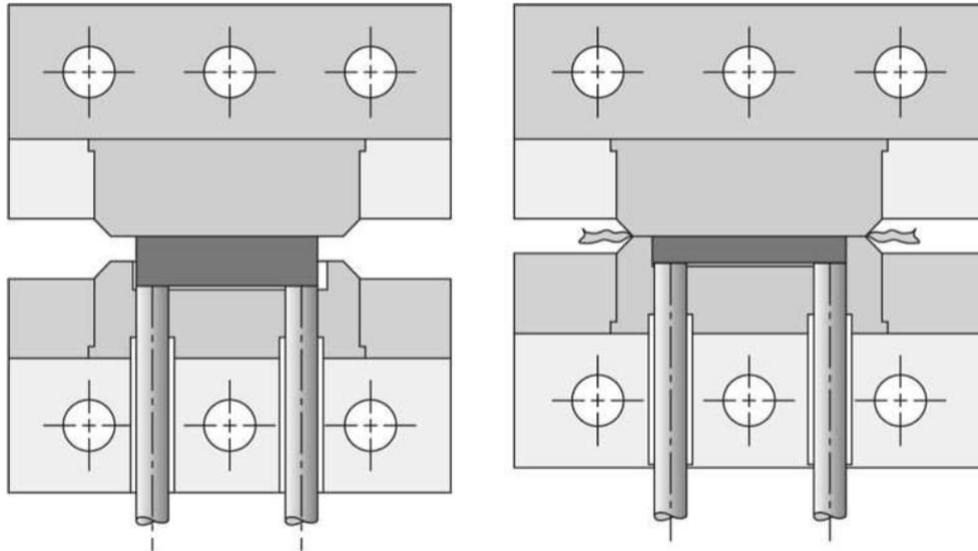


Figura 8: Moldeo por compresión

Por su parte, el modelo por transferencia es similar al moldeo por compresión, con la diferencia de que el material, inicialmente, no se coloca en el mismo molde, si no en una cavidad exterior, donde se aplica presión, y el material es empujado por las cavidades del molde. Las ventajas respecto al moldeo por compresión son que las piezas no poseen rebabas, por lo que el acabado se reduce, y la posibilidad de producir varias piezas a la vez y de menor tamaño y mayor complejidad. [1]

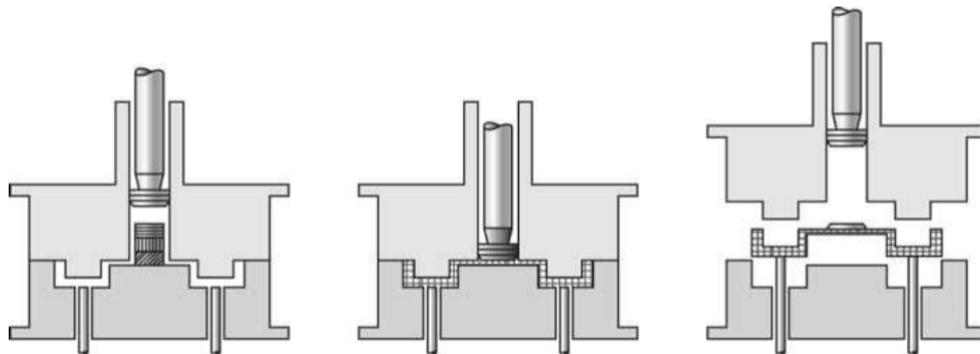


Figura 9: Moldeo por transferencia

Para finalizar, hay que comentar que actualmente es posible moldear mediante inyección materiales termoestables, mediante inyectoras con un circuito especial de refrigeración, donde el material es curado al mismo tiempo. [1]

En cuanto al tercer tipo de materiales poliméricos, los elastómeros, estos se caracterizan por sus propiedades elásticas. Entre los elastómeros más comunes se encuentran el

caucho natural, los cauchos sintéticos o las siliconas. El proceso de curado para estos materiales se denomina vulcanización, que consiste en el enlace de las moléculas, de forma entrecruzada, que restringe su movimiento. Para el caso del caucho natural, Charles Goodyear descubrió el proceso de vulcanización añadiendo azufre y carbonato de plomo, que al calentarse provocaban que el caucho pasara de ser un material termoplástico a uno elastómero. [1]

En cuanto al refuerzo de estos materiales, con intención de mejorar sus propiedades, algunas de estas técnicas son: un aumento de la masa molecular de las cadenas, aumentar la cristalinidad del material, adición de oxígeno, nitrógeno o grupos atómicos diferentes a las cadenas del polímero o debido a la acción de fibras de vidrio. [1]

## 1.2 Problemas medioambientales generados por la industria del plástico

La constante preocupación por el medio ambiente ha provocado una búsqueda de alternativas más “verdes” y menos dañinas con el entorno. Cabe destacar que se estima que los residuos plásticos están sobre los 6 billones de toneladas y la producción es de aproximadamente 300 millones de toneladas por año, mientras que solo el 10% de esta cantidad es reciclada. La búsqueda de estas soluciones se atribuye a casi todos los ámbitos de nuestra vida, incluida la industria. El ácido poliláctico (PLA) se ha convertido en una alternativa importante a los plásticos derivados del petróleo, como el poliestireno o el polietileno. Otros artículos como el realizado por Faruk et al. estiman el consumo de plásticos de orígenes no renovables, como el petróleo, en un 80 % del total. [2,4,5]

La importancia de usar plásticos radica en la ingente cantidad de plásticos que se usan hoy en día. Muchos de estos plásticos tienen una vida útil muy corta o no son reciclables, acabando en vertederos o en el medio ambiente, como el fondo de los océanos donde van a parar muchos de ellos. Además, estos últimos no solo tienen el inconveniente de “ensuciar” el medio ambiente, sino que muchos acaban deshaciéndose, creando los llamados microplásticos, que acaban entrando en la cadena trófica, y pudiendo finalmente suponer un peligro para nuestra propia salud. Por lo tanto, como tampoco podemos eliminar los plásticos de nuestras vidas, el uso de plásticos biodegradables es una muy buena solución, ya que, o bien solos, en un periodo relativamente corto de tiempo, o mediante mecanismos relativamente sencillos, son capaces de degradarse o reciclarse.

Otro punto a favor de estos bioplásticos es su origen. Estos provienen de materias primas, en gran parte vegetales, a diferencia de los plásticos convencionales, que provienen del petróleo. Por lo tanto, es una alternativa de cara al futuro, ya que estas materias primas vegetales, son renovables, mientras que el petróleo no lo es, reduciendo la dependencia hacia el petróleo que existe hoy en día. [5]

Pero hay que hacer mención especial, en diferenciar dos términos, que a priori podrían parecer similares: bioplástico (o de origen natural) y biodegradable. El primero hace referencia al origen de las materias primas a partir de las cuales el material ha sido

obtenido, mientras que el segundo significa que el material es capaz de descomponerse o degradarse debido a la acción del entorno y el paso del tiempo. Por lo tanto, un bioplástico no tiene por que ser biodegradable, ni un material biodegradable ser necesariamente un bioplástico. En la figura 10 se puede apreciar este concepto con varios de los plásticos más utilizados. [1]

No es de extrañar que el estudio de estos plásticos, tanto los bioplásticos, como los reforzados por fibras naturales, hayan ido en aumento, ya que debido a sus buenas propiedades, tanto mecánicas o térmicas y las relativas a biodegradabilidad, los convierten en una gran alternativa a los plásticos basados del petróleo, sobre todo en Europa, donde la legislación en este ámbito es más severa. [5]

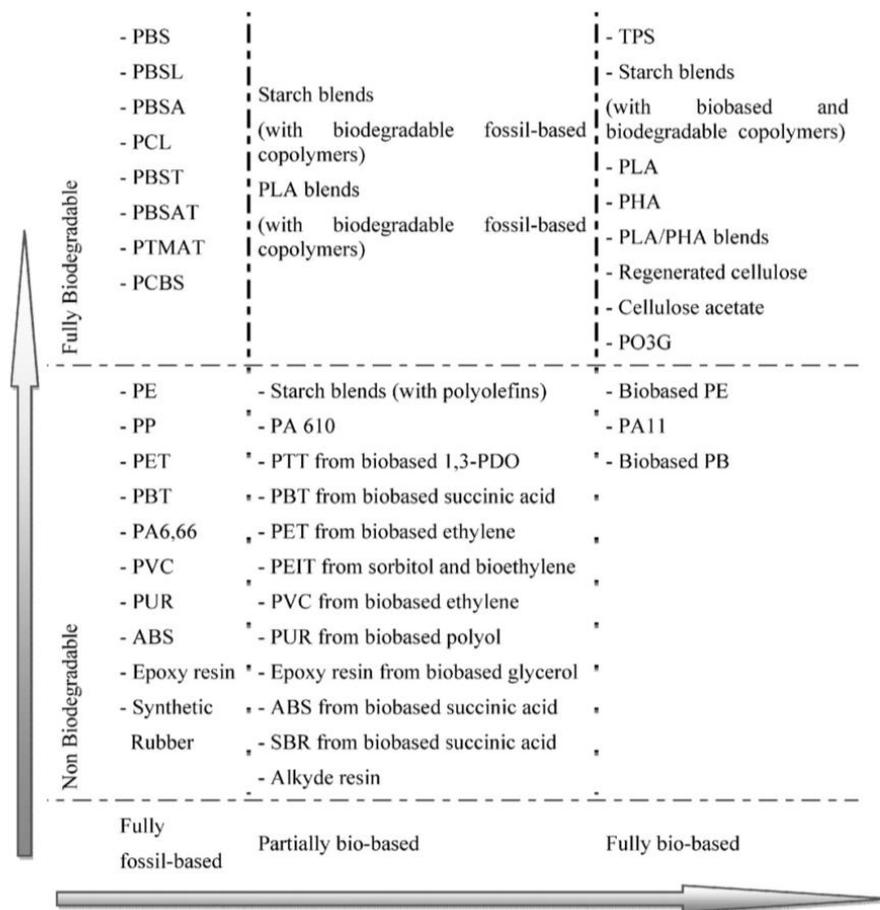
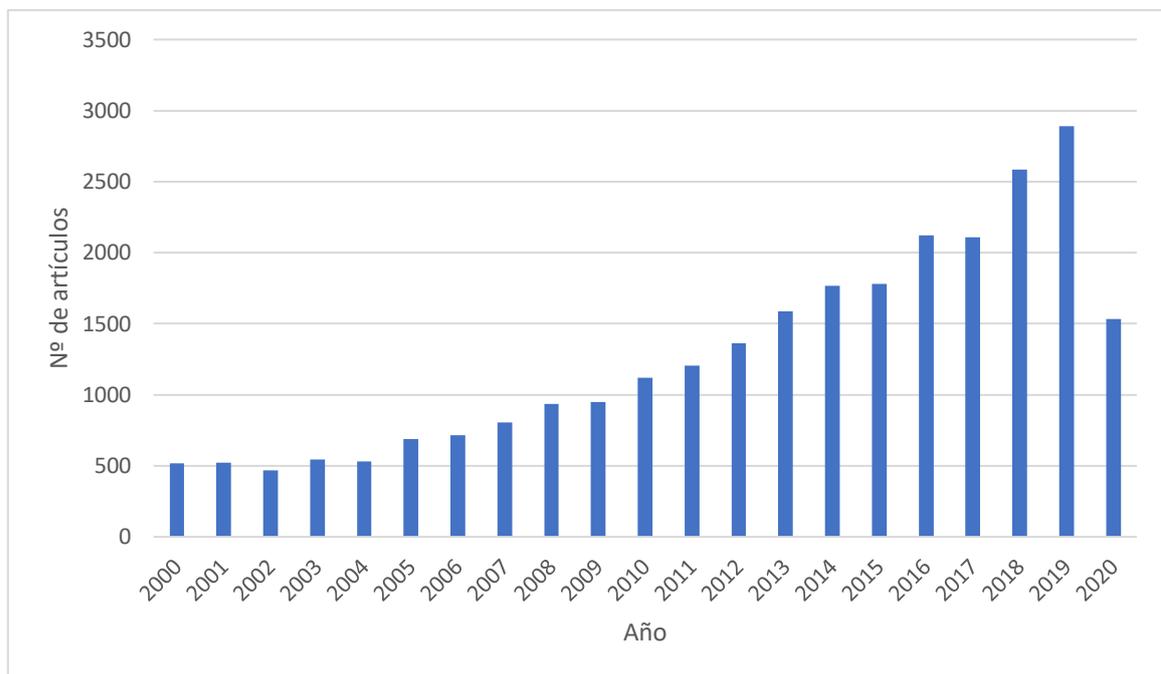


Figura 10: Plásticos actuales y emergentes y su biodegradabilidad [5]

Este Trabajo de Fin de Grado se centra en el PLA, ya que es uno de los plásticos biodegradables más utilizados y del que hablaremos más extensamente en el siguiente apartado.

### 1.3 El ácido poliláctico

Este material es muy interesante desde el punto de vista de la ciencia de materiales, debido a unas buenas propiedades mecánicas y térmicas, así como, un bajo impacto ambiental, ya que se considera un polímero biodegradable (puede degradarse entre 6 meses y 2 años en comparación con los plásticos convencionales, los cuales se degradan entre 500 a 1000 años), y un fácil procesado como, por ejemplo, mediante extrusión como es el caso de este Trabajo de Fin de Grado. [4,6-9]



Gráfica 1: Número de artículos sobre PLA por años (2000-2020) (Fuente: Web of Science)

Como apreciamos en la gráfica 1, hay una clara tendencia en aumento en estudios realizados sobre el PLA. Con respecto a 2020, hay que hacer mención de que esta gráfica se realizó a fecha de la redacción de este Trabajo de Fin de Grado, debido a que este año no ha finalizado y sumado a la crisis del coronavirus, este número es inferior al esperado.

El PLA pertenece a una familia de polímeros denominada poliésteres alifáticos a base de alfa-hidroxiácidos. Un factor que hace de este material una solución “verde” es que proviene de productos agrícolas como el almidón de maíz, la melaza de remolacha o el barro prensado de la caña de azúcar. Los tres métodos más utilizados para obtener PLA con alto peso molecular son: condensación/acoplamiento, condensación azeotrópica deshidratante y polimerización de apertura de anillo (ring-opening polymerization, ROP).

Esta última es la utilizada en la industria. El PLA posee una temperatura de fusión en torno los 175 °C y una de transición cristalina sobre los 55 °C. Sin embargo, su ventana de procesabilidad es muy estrecha y normalmente se usa su punto de fusión para procesar el material, lo que reduce enormemente su cristalinidad. Un PLA con alto peso molecular es incoloro, brillante y termoplástico. Su dureza Rockwell se encuentra entre 82 y 88 HRC. [6,10,11]

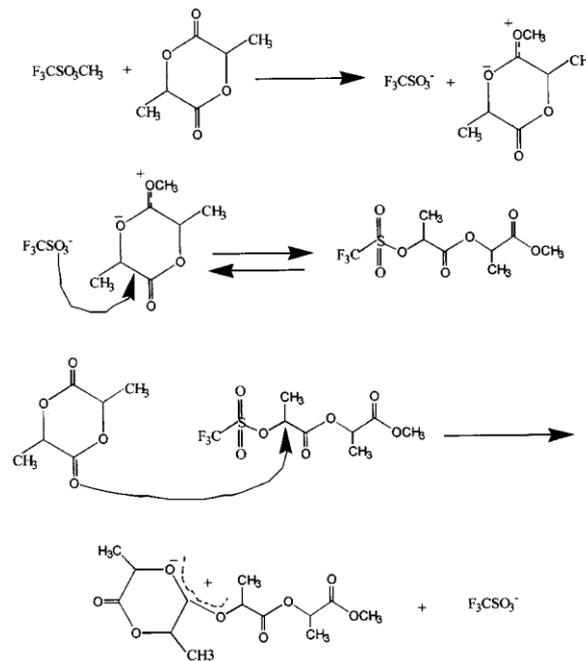


Figura 11: Mecanismo ROP para PLA.

De materias primas como el almidón de maíz se obtienen dos tipos de ácido láctico: el tipo L y el D. La cristalinidad y otras propiedades dependerán de la proporción de cada uno. [10]

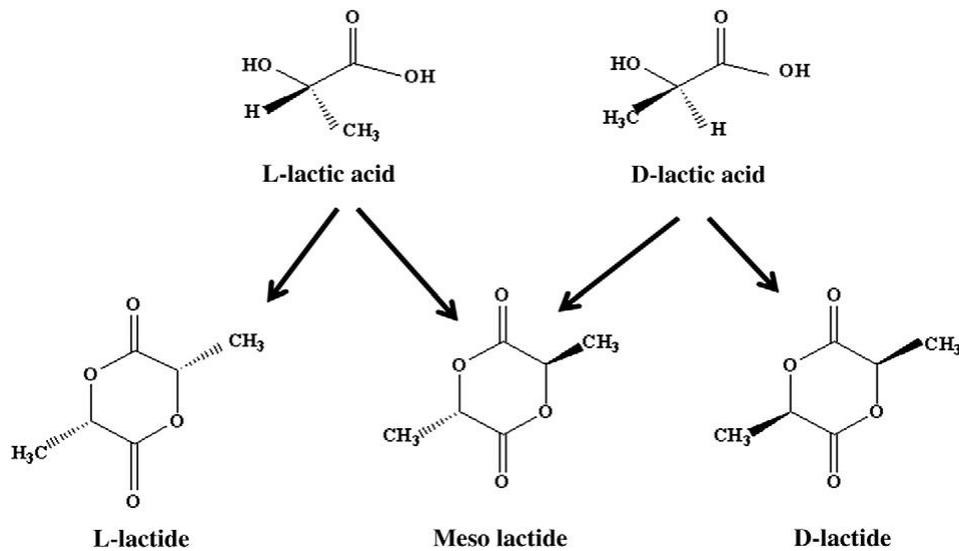


Figura 12: Tipos de ácidos lácticos obtenidos de las materias primas.

Sin embargo, el PLA no es un material recientemente descubierto, y ya es usado en diferentes aplicaciones, sobre todo en envases para comida, farmacéutica, textil o industria química, entre otros. Debido a su carácter biodegradable podría ser utilizado en aplicaciones biomédicas. [10] El PLA además es muy comúnmente usado como material en impresión 3D. [12]

Se ha constatado mediante estudios que el PLA se degrada térmicamente, disminuyendo consigo sus propiedades mecánicas, aunque si se aplica un proceso de recocido puede recuperar buena parte de estas propiedades. En comparación con los habituales polímeros basados en el petróleo, como el poliestireno anteriormente nombrado, el PLA posee mejores propiedades mecánicas, pero una menor resistencia térmica. Para minimizar la degradación térmica es recomendable no superar los 200 °C durante el proceso, una atmosfera inerte como protección, como por ejemplo una basada en nitrógeno, y tiempos menores a 3 minutos. [4,13]

Además de degradarse térmicamente, el principal inconveniente del PLA es que sufre bastante a hidrolisis. [2,6] Aunque, por otro lado, este inconveniente, es también una de sus ventajas, ya que el PLA se puede degradar fácilmente usando agua hirviendo, pudiéndolo reciclar haciendo que vuelva de nuevo al monómero. [10] Este tipo de degradación dependerá de la concentración del agua, existencia de catalizadores ácidos

o básicos, la temperatura y la morfología del PLA y predomina especialmente entre los 150 °C y 215 °C. A partir de los 200 °C predomina un tipo de degradación denominado transesterificación, el cual consiste en la sustitución de un grupo orgánico éster por uno de alcohol. [13]

Yew et al. [9] estudiaron el efecto del agua sobre el PLA, dando como resultados una absorción de este, y una pérdida de masa posterior, durante el secado debido a la acción de la hidrólisis. Esta pérdida de masa se traduce en graves daños al material, reduciendo algunas de sus propiedades. Mediante ensayos mecánicos se observó, que la resistencia a tracción se redujo hasta un 67% con respecto al mismo material sin sufrir hidrólisis, o el alargamiento, que se redujo hasta el 52.6%. También se estudió el efecto de la degradación mediante encimas que, aunque es importante, es menor que el debido a hidrólisis, además de que puede ser reducido gracias a la presencia de inhibidores de encimas.

Madhavan Nampoothiri et al. [10] argumentaron que en un ambiente de compostaje controlado el PLA pasa a descomponerse en dióxido de carbono y agua en menos de 90 días.

Diferentes investigaciones han estudiado la cristalinidad del PLA. [4] El PLA sin procesar posee cierta cristalinidad, pero al pasar por procesos como la extrusión, al estar sometido a un rápido enfriamiento, no ocurre el tiempo necesario para que esta cristalinidad se restaure. No obstante, realizando un posterior proceso de recocido, esta cristalinidad puede ser recuperada en buena parte, incluso aumentar con respecto al material sin procesar.

Dos técnicas que pueden dar una buena orientación de los resultados del estudio son la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA). El DSC ofrece una valoración cuantitativa del grado de cristalinidad. Mediante esta técnica se pudo demostrar que si se le aplica un recocido el material mejora en cuanto a propiedades. Mientras que el TGA, por su parte, estudia el nivel de degradación o descomposición del material estudiado. Pagés et al. [4] argumentaron que las temperaturas inicial y final de descomposición del PLA sin procesar son respectivamente

338 °C y 377 °C. Al procesar el material, se forman cadenas moleculares más cortas, debido a la fusión que experimenta en procesos como la extrusión, traduciéndose en una disminución de entre 3 y 4 °C para la temperatura de descomposición inicial, y un aumento de entre 2 a 4 °C para la temperatura final. La temperatura afecta en gran medida a la viscosidad, ya que según Al-Itry et al. [13], variando la temperatura de 180 °C a 200 °C, se obtienen valores de viscosidad de 3500 Pa·s a 1250 Pa·s, respectivamente.

La cristalinidad del PLA se puede obtener mediante la siguiente ecuación:

$$\chi_c = \frac{\rho_{PLA} - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

siendo,  $\rho_{PLA}$  la densidad del PLA,  $\rho_a$  la densidad del PLA amorfo (1.248 g/ml) y  $\rho_c$  la densidad del PLA 100% cristalino (1.29 g/ml). [8]

A razón de esto, Mohammadreza et al. [14] catalogan las propiedades del PLA para algunas aplicaciones como limitada, debido a su fragilidad y su baja temperatura de servicio. En dicho estudio se diferencié entre un PLA amorfo (tipo L) y uno semicristalino, obteniendo una resistencia a la tracción, a 190 °C, en torno a 59 MPa y 64 MPa, respectivamente. Entre otros también se estudió la resistencia al impacto siendo esta de 32 J/m y 35 J/m, respectivamente. También Garlotta [6] reflejó que, bajo las mismas condiciones, el PLA semicristalino poseía más viscosidad que el PLA amorfo.

Obviamente, hay múltiples estudios que demuestran que el PLA puede ser usado como matriz que albergue en su interior otros materiales, modificando en mayor o menor medida sus propiedades. Una forma aproximada de estimar el módulo de Young de un material compuesto sería mediante la ecuación de Halpin-Tsai:

$$E_{comp} = E_m(1 + \xi\eta\phi)/(1 - \eta\phi)$$

$$\eta = (E_r/E_m - 1)/(E_r/E_m + \xi)$$

$$\phi = (\omega_r/\rho_r)/((\omega_r/\rho_r) + (1 - \omega_r)/\rho_m)$$

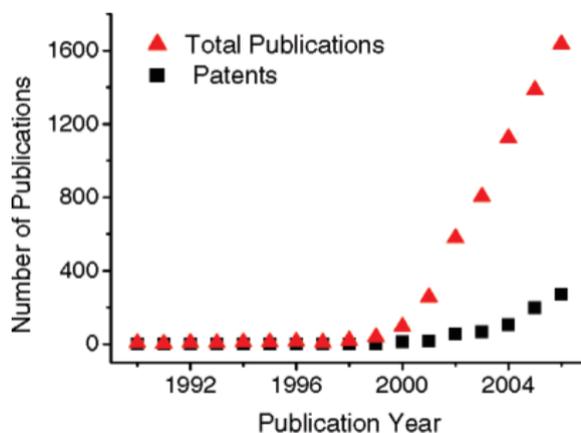
$$\xi = (2xl)/d$$

siendo,  $E_m$  el módulo de la matriz,  $E_r$  el módulo de material de refuerzo,  $\omega_r$  el porcentaje en peso de las fibras de refuerzo,  $\rho_r$  la densidad de las fibras,  $\rho_m$  la densidad de la matriz y  $\xi$  un parámetro en función de la geometría del refuerzo. [15]

#### 1.4 Líquidos iónicos y su uso como aditivos en la tecnología de los plásticos

Otro elemento con gran importancia en este trabajo son los líquidos iónicos (LI). La primera vez que se tuvo constancia de ellos fue en 1914, mediante una observación de Paul Walden, pero no fue hasta 20 años después, en 1934, cuando apareció la primera patente para un líquido iónico. Sin embargo, pese a ser descubiertos hace más de un siglo, hasta la década de 1990 no se estudiaron en profundidad, cuando en 1992, Wilkes y Zawaroko presentaron un artículo sobre la preparación y caracterización de un nuevo tipo de líquido iónico. A fecha de 2008, ya se había escrito más de 8000 artículos basados en los líquidos iónicos, por lo que, a fecha de hoy, este número será mucho mayor. [16]

Los líquidos iónicos son sales con un punto de fusión bajo, formado por aniones y cationes. Se tiene interés en ellos por poder ser una alternativa ecológica. [16,17]



Gráfica 2: Evolución de las publicaciones sobre líquidos iónicos (1990-2006) [17]

Que tengan un punto de fusión bajo es lo que hace a estos líquidos tan interesantes. Esta propiedad se la deben a los cationes que lo forman. Si estos son cationes orgánicos en lugar de cationes inorgánicos poseerán un punto de fusión inferior, pero si además tenemos en cuenta el tipo de simetría que tengan dicho cationes, si estos son asimétricos, tendrán un punto de fusión aún menor que los simétricos. Por ejemplo, el catión 1-butil-3-metilimidazolio, que será usado en este Trabajo, posee un punto de fusión en torno a

los 100 °C. Plechkova et al. indicaron que la mayoría de líquidos iónicos están formados por combinaciones de un catión orgánico heterocíclico. [16]

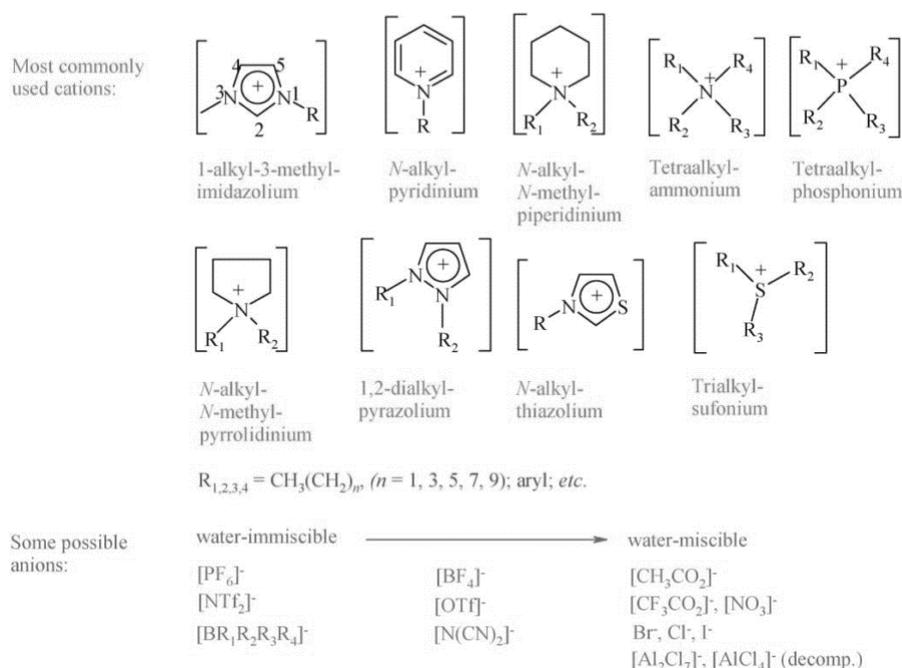


Figura 13: Algunos de los líquidos iónicos más utilizados [16]

Podrían ser usados como disolvente, ya que poseen una presión de vapor muy baja. Por este motivo los líquidos iónicos son una opción bastante utilizada, por lo que son llamados “disolventes verdes”, sin embargo, algunos de estos pueden ser tóxicos o no biodegradables, perdiendo esta etiqueta de “verde”. [16,17]

Los líquidos iónicos son considerados excelentes sustitutos a los disolventes orgánicos volátiles en la industria. Al compararlos con estos, el número de líquidos iónicos diferentes comparados con los disolventes orgánicos es del orden de 1000 veces más, a la par que estos pueden aplicar en múltiples funciones, mientras que, por el contrario, los orgánicos solo lo hacen en una función. Por otro lado, los LI son por lo general poco inflamables mientras que los disolventes orgánicos sí lo son. Sin embargo, una desventaja de los LI es que, por lo general los disolventes orgánicos son baratos, mientras que los LI tienen de 2 a 100 veces el coste de los anteriores. [16]

Otras propiedades de interés, como se ha nombrado antes, es que los líquidos iónicos son inflamables y estables térmicamente, existen estudios de LI que han sido estables hasta

los 455 °C, y son inertes química y altamente polares, por lo que son de gran aplicación en la industria química. [17]

Aunque la toxicidad y la poca biodegradabilidad puede ser un problema frente a los disolventes orgánicos, al no ser volátiles, a la hora de su eliminación esta ocurre de manera más sencilla. Además, debido a esto, las sustancias volátiles que pueda albergar pueden ser eliminadas mediante un disolvente o una destilación a presión reducida, haciendo posible su reciclado. [17]

Entre las aplicaciones de los líquidos iónicos se encuentran la disolución de la celulosa, el revestimiento del aluminio, aditivos en pintura, fabricación de baterías de ion-litio. Cabe hacer mención especial a una empresa, IoLiTec (Ionic Liquids Technologies), que se basa en la venta y desarrollo de líquidos iónicos. Entre los desarrollos aplicados esta una tecnología de limpieza de superficies usando líquidos iónicos. IoLiTec tiene también interés en usar líquidos iónicos en medicina, como por ejemplos implantes recubiertos; sensores, bombas de calor y diversas aplicaciones “verdes”, como ser usados en placas solares. [16]

Pero la aplicación que más interesa desde el punto de vista de este trabajo es que pueden ser utilizados como disolventes en biopolímeros o un medio en el que el polímero se puede disolver permitiendo transformaciones químicas, obteniéndose así una nueva forma de obtener nuevos materiales. [18]

## 2. Objetivos

Los objetivos de este Trabajo de Fin de Grado son:

1. Determinar los parámetros de extrusión óptimos para la obtención de granza de PLA.
2. Optimizar dichos parámetros para el caso de la modificación del PLA con líquido iónico.

Para cumplimentar dichos objetivos, el estudio se puede dividir en cuatro fases diferenciadas:

- Fase 1: Obtención de granza de PLA variando los diferentes parámetros.

En esta fase se comenzará con una calibración del régimen de giro del alimentador, y del propio caudal de alimentación. Tras esto, se obtendrán dos perfiles de temperatura sobre los que trabajar con los que, variando su método de enfriamiento (aire, agua a temperatura ambiente o agua a 40 °C), habrá un total de 6 condiciones de extrusión diferentes. Con estas condiciones, se extruirán pellets de PLA puro con los que se trabajará en la siguiente fase.

- Fase 2: Caracterización del material extruido mediante técnicas analíticas.

Aplicando diferentes técnicas, como el DSC o el TGA, se caracterizarán los pellets obtenidos en la fase 1, con objetivo de determinar cual de las condiciones de extrusión es la idónea.

- Fase 3: Modificación mediante extrusión de PLA con líquido iónico.

Una vez obtenidas las condiciones óptimas, se extruirá PLA con líquido iónico en una concentración del 5%, utilizando dichas condiciones.

- Fase 4: Caracterización del plástico modificado con líquido iónico.

Del mismo modo que en la fase 2, se caracterizará el nuevo material, PLA+LI, mediante técnicas DSC y TGA, para poder ser comparado con el PLA puro, caracterizado anteriormente, y comprobar si el líquido iónico varía sus propiedades.



### 3. Materiales y equipos

#### 3.1 Ácido poliláctico (PLA)

El PLA es uno de los termoplásticos más prometedores que se conocen en la actualidad debido a sus buenas propiedades mecánicas y térmicas, y a biodegradabilidad, ya que proviene de materias primas de origen vegetal.

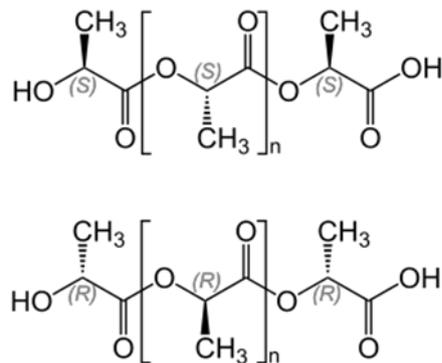


Figura 14: Estructura molecular del PLA

Entre las aplicaciones de este polímero se encuentran usos como envases para comida, farmacéutica, textil o industria química, además de ser uno de los plásticos más usados en impresión 3D. Presenta un excelente brillo, transparencia y claridad, facilidad al moldeo, impresión y grabado, además de una alta rigidez y baja contracción.

El PLA que hemos usado en este Trabajo de Fin de Grado tiene una referencia RXP 7503 NATURAL (PLA/9/1000 $\mu$ ) de la marca Ingeo biopolymer, fabricado por Natureworks, Nebraska, EE. UU., y suministrado por Resinex Group, España. Fue suministrado en forma de polvo, presentando una densidad de 1.24 g/cm<sup>3</sup>, según la norma ASTM D792, y un MFI (210 °C/2.16 kg) de 9 g/10 min, según la ISO 1133.

Según la ficha técnica, facilitada por Ingeo, el PLA posee las siguientes propiedades expuestas en la tabla 1.

Tabla 1: Propiedades térmicas según la ficha técnica

Punto de fusión	150 – 160 °C
Temperatura de transición vítrea	58 °C
Temperatura de cristalización	100 – 120 °C

Como pensamos que esta información podría quedar algo escueta, utilizamos el programa CES para obtener más propiedades del PLA, que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2: Propiedades del PLA según CES 2010

Propiedades generales	
Densidad	1.21e3 – 1.25e3 kg/m <sup>3</sup>
Precio	1.63 – 1.96 €/kg
Propiedades mecánicas	
Módulo de Young	3.45 – 3.83 GPa
Limite elástico	48 – 60 MPa
Resistencia a la tracción	48 – 60 MPa
Elongación	5 – 7 %
Dureza Vickers (estimado)	14 -18 HV
Resistencia a fatiga para 10 <sup>7</sup> ciclos (estimado)	14 – 18 MPa
Tenacidad a fractura (estimado)	0.7 – 1.1 MPa·m <sup>0.5</sup>
Propiedades térmicas	
Punto de fusión	160 – 177 °C
Máxima temperatura de servicio	70 – 80 °C
Conductividad térmica	0.12 – 0.13 W/m·°C (Aislante)
Calor específico	1.18e3 – 1.21e3 J/kg·°C
Propiedades eléctricas	
Conductor o aislante	Aislante
Eco-propiedades	
Contenido en energía (producción primaria)	52 – 54 MJ/kg
Huella de CO <sub>2</sub> (producción primaria)	2.3 – 2.43 kg/kg
Reciclable	Sí

### 3.2 Líquido iónico

El líquido iónico utilizado fue el LPI104, o 1-butil-3-metilimidazolio hexafluoruro fosfato (1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorurophosphate), suministrado por Ionic Liquids Technologies GmbH (IoLiTec), Heilbronn, Alemania.

En cuanto a sus propiedades, según su ficha técnica este se presenta de forma líquida, incoloro o amarillento e inoloro.

### 3.3 Equipo

#### 3.3.1 Balanza de precisión

Se utilizó una balanza de precisión ATILON ATL-2202-I, de Acculab, para realizar medidas de masa, como cuando se midió el caudal. Este modelo tiene una capacidad de 2200 g y una sensibilidad de 0.01 g. El tiempo medio de estabilización que posee es de 1.1 segundos.



Figura 15: Balanza ATILON ATL-2202-I

#### 3.3.2 Estufa de vacío

Para el secado del PLA antes de ser extruido, y de las posteriores muestras antes de llevarlas a los respectivos ensayos, se utilizó una estufa Binder APT VB23. Puede trabajar desde temperatura ambiente hasta los 200 °C, con una presión de  $\pm 3$  °C. La potencia nominal es de 800 W, y permite la conexión a vacío con una presión mínima de 0.01 mbar.



Figura 16: estufa de vacío Binder APT VB23

### 3.3.3 Microextrusora

El equipo principal, mediante el cual, se consigue procesar el material es la extrusora. En nuestro caso usamos una microextrusora de doble tornillo corrotante TwinLab 10 mm de TwinTech Extrusion Ltd., Reino Unido.

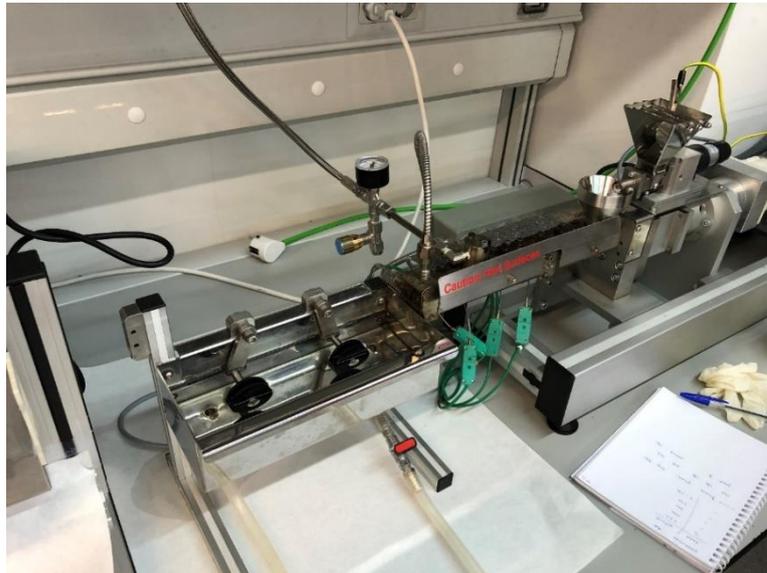


Figura 17: Microextrusora TwinLab 10 (derecha) junto a la bañera de enfriamiento

Este modelo en concreto utiliza un sistema de alimentación denominado “starve feed”, el cual consiste en un sistema de alimentación, “feeder”, que controla la alimentación de manera independiente a la propia tolva de alimentación de la extrusora. Con este sistema se consigue un caudal constante. De esta forma ni la tolva de la extrusora ni el inicio del husillo se encuentran completamente llenos.

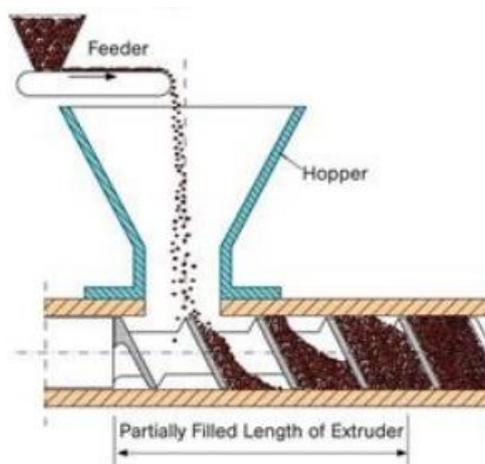


Figura 18: Esquema de sistema "starve feed"

En nuestro caso, hubo problemas con el motor encargado del alimentador, por lo que, en su cambio, este fue desmontado, haciendo posible una clara visualización del tornillo que alberga en su interior.

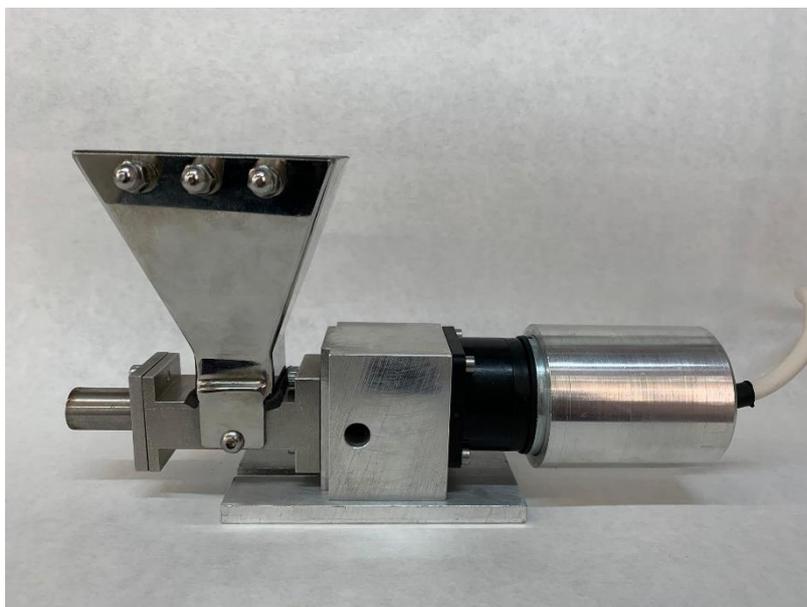


Figura 19: Alimentador con el motor antiguo

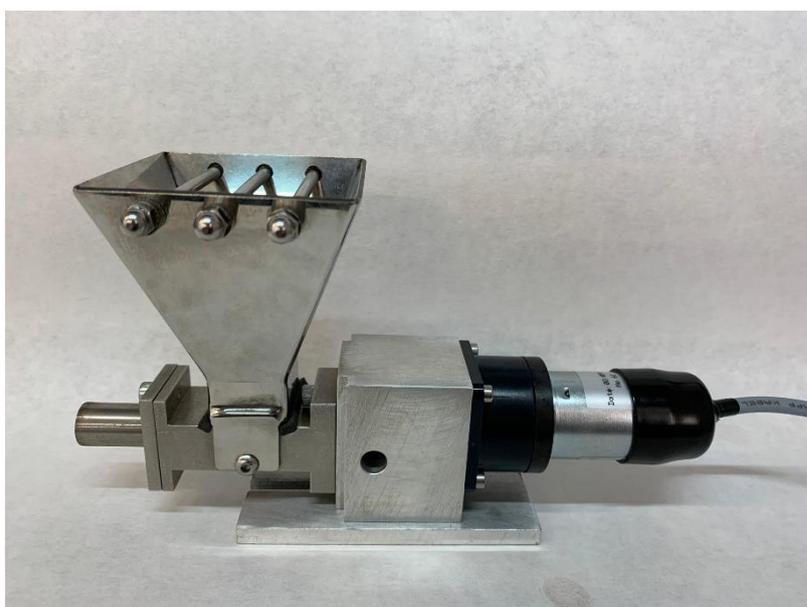


Figura 20: Alimentador con el motor nuevo

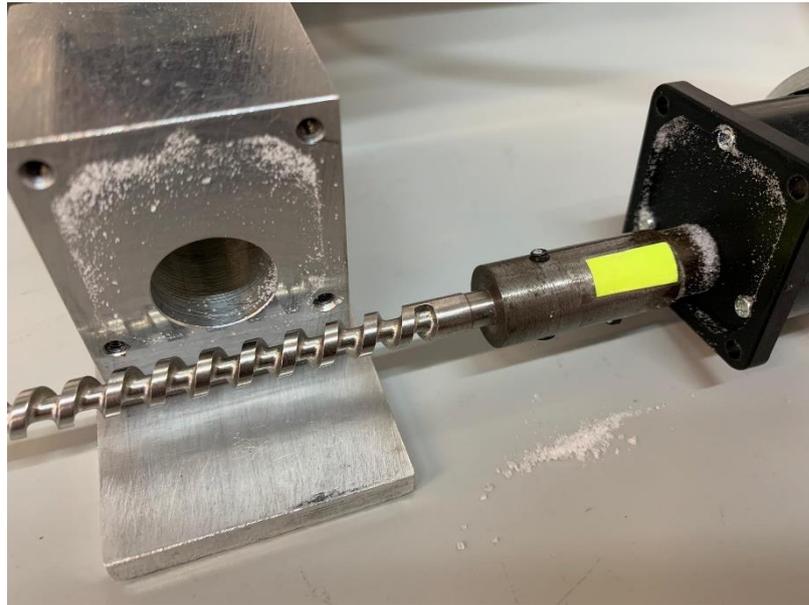


Figura 21: Tornillo sin fin en el interior del alimentador



Figura 22: Sistema "starve feed" montado sobre la extrusora

Una vez el material entra en el husillo, se pasa al proceso de calentamiento y mezclado. Para poder explicar dicha parte, primero hay que comentar la estructura que tiene el doble husillo. Esta consta de dos partes claramente diferenciadas, una en la que el material es transportado mientras es fundido, y otra donde el material se mezcla. Para lograr la fundición del material la extrusora dispone de 5 zonas independientes, formadas

por resistencias eléctricas y refrigeradas por aire, para conseguir la temperatura deseada. La extrusora puede trabajar entre la temperatura ambiente, si el material lo permite, y 420 °C. Al final del husillo, el material se ve obligado a salir por una boquilla, que dependiendo de la forma que tenga, el material saldrá de una u otra forma (tubo, lámina, etc.), que en nuestro caso será en forma de hilo.

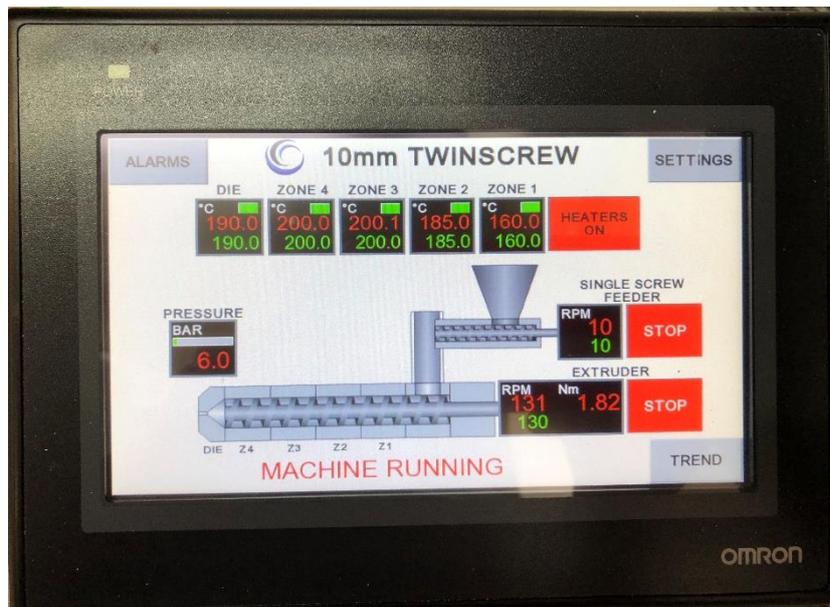


Figura 23: Pantalla de la extrusora donde se muestra las 5 zonas calefactadas

A continuación, en la tabla 3, se muestran los tipos de elementos que se encuentran en la microextrusora, y en la figura 24, se muestra la disposición de estos, de los que consta de una primera zona de transporte con un elemento del tipo D/2 y siete del D, luego una zona de mezcla con dos elementos 4 X 60F y uno del 4 X 90A, montados de forma alternativa. Tras esta zona se pasa a una de transición donde vuelve a ver un elemento del tipo D/2 y cinco del tipo D, y volvemos a otra zona de mezcla como la anterior, con dos elementos 4 X 60F y uno del 4 X 90A. Por último, encontramos una zona con 6 elementos del tipo D antes de enfrentarse a la boquilla. El último de éstos pasa de ser de tipo FS a DISCH, la cual tiene sección circular en lugar de hexagonal. Por lo tanto, los husillos constan de 26 elementos, montados sobre una varilla hexagonal de 265 mm y 3 mm de lado; quedando un diámetro exterior de 10.5 mm.

Tabla 3: Elementos en la microextrusora TwinLab 10mm

Elementos de transporte (FS)		Longitud (mm)	Número de elementos
D/2		5.4	2
D		10.8	18
Elementos mezcladores (BLOCK)			
4 X 60F		10.8	4
4 X 90A		10.8	2

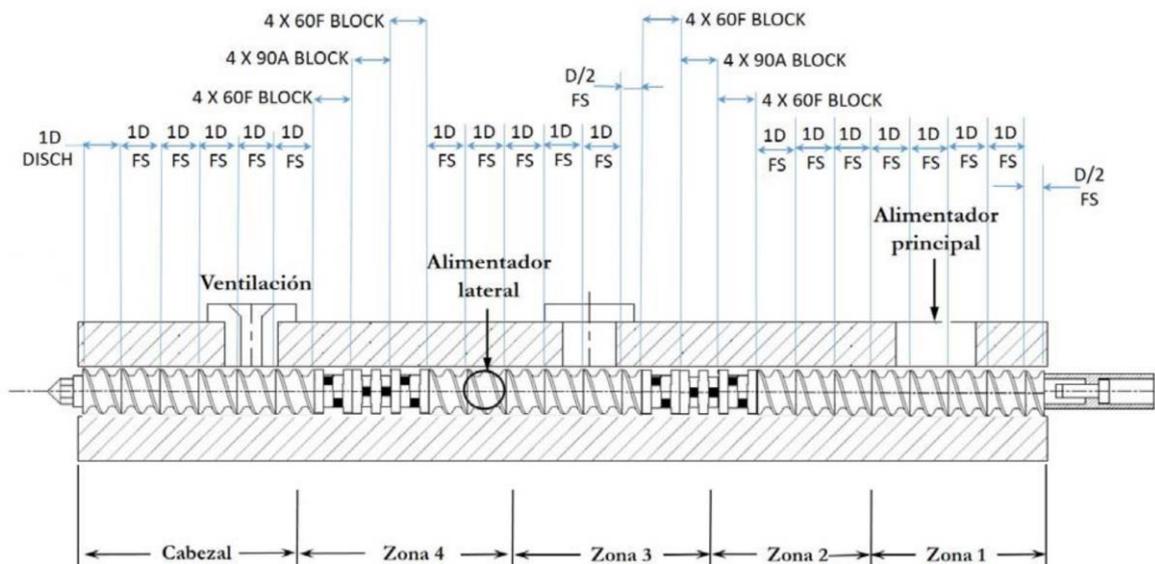


Figura 24: Disposición de los diferentes elementos en la extrusora

En cuanto a las características de una extrusora, esta debe tener una longitud,  $L$ , lo suficientemente larga como para poder transmitir el calor necesario, de entre 16 y 40 veces el diámetro,  $D$ , para poder lograrse ese mezclado y homogeneización deseada. Por lo tanto, el coeficiente  $L/D$  indica la capacidad de plastificado del husillo.

Tabla 4: Características técnicas de la extrusora TwinLab 10 mm

Número de husillos	2
Diámetro del husillo	10 mm
Largo del husillo	250 mm
L/D	25
Sentido de giro del tornillo	Ambos a la izquierda en la dirección de desplazamiento
Velocidad del giro del tornillo de alimentación (máx.) (motor antiguo o en la pantalla)	20 rpm
Velocidad del giro del tornillo del husillo (máx.)	200 rpm
Par del husillo (máx.)	4 N·m
Temperatura del cilindro (máx.)	420 °C

El motor incorporado en la extrusora trabaja a tensión variable (110/220/230/240 V; 50/60 Hz) y suministra una potencia de 400 W, para un rendimiento aproximado entre 0.01 y 2 kg/h. La extrusora mediante la pantalla que lleva integrada (figura 23), da información relevante sobre parámetros de extrusión, como son las velocidades de todos los tornillos (el del sistema de alimentación, “feeder”; y el del husillo, “extruder”), las 5 temperaturas que pueden ser modificadas, la presión en la boquilla y el par motor del husillo.

### 3.3.4 Bañera de enfriamiento

Uno de los métodos de enfriamiento utilizado fue mediante agua, para la cual se usó la bañera de enfriamiento. Además, hubo procesos que se enfriaron mediante agua a temperatura constante, para el que se usó un circuito de recirculación de agua con un sistema termoestabilizador.

La velocidad de enfriamiento es uno de los parámetros más importantes, dependiendo en gran medida las propiedades del material final. Si el enfriamiento se realiza de manera demasiado brusca, el material puede sufrir una importante contracción.

La bañera consiste en el propio recipiente con dos rodillos por el que el hilo de material era guiado. A esta bañera llegaban dos conductos, uno de entrada y otro de salida, por el que circulaba agua, que posteriormente era calentada en el sistema de recirculación.

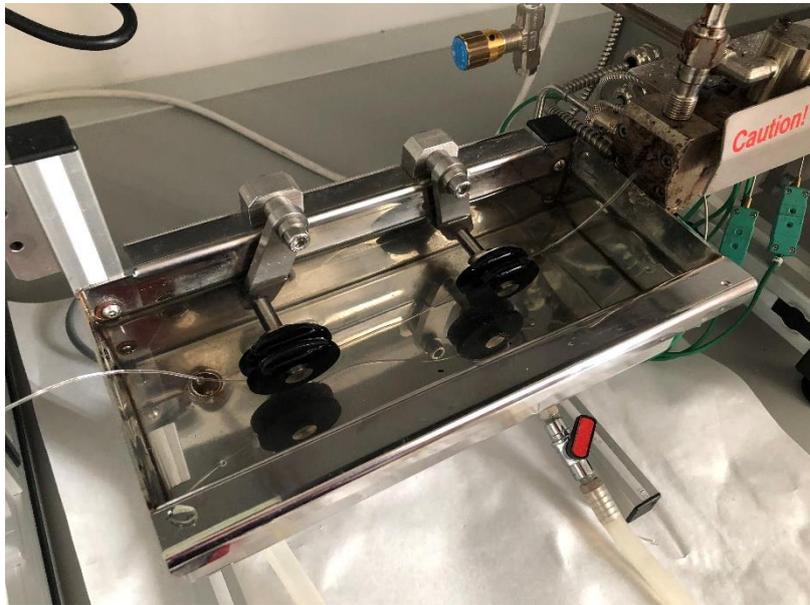


Figura 25: Bañera de enfriamiento



Figura 26: Sistema de recirculación



Figura 27: Sistema de enfriamiento (completo)

### 3.3.5 Peletizadora

Para transformar el hilo generado por la extrusora, y posteriormente enfriado en la bañera, en pellets para poder ser analizados se utilizó una peletizadora. Esta constaba de un par de rodillos que recogían el hilo y lo guiaban hasta las cuchillas, las cuales se situaban en los extremos de una pieza en forma de estrella de 8 puntas, que cortaban el hilo de material, dejándolo caer en una bolsa que se situaba abajo.

Aunque nosotros no la utilizamos, las cuchillas podían ser sustituidas por otra pieza, cilíndrica, con el fin de generar un rollo de PLA.



Figura 28: Peletizadora

### 3.4 Equipos de caracterización y análisis

#### 3.4.1 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido consiste en un ciclo de temperatura aplicado al material a estudiar. El principio en el que se basa este estudio es que cuando en un material sucede un cambio físico, ocurre un flujo de calor, el cual el DSC es el encargado de detectar. En nuestro estudio se utilizó un calorímetro diferencial modelo DSC-822e de Mettler Toledo.

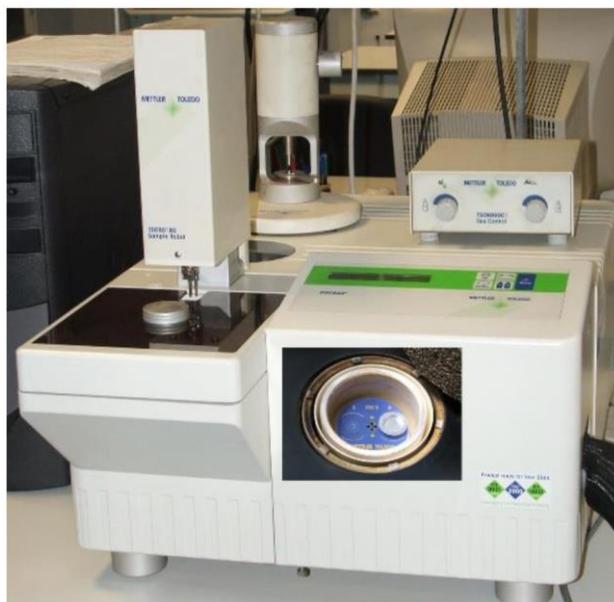


Figura 29: Calorímetro diferencial DSC-822e (con detalle del horno)

Las características de este DSC-822e se muestran a continuación.

Tabla 5: Características del DSC-822e

Intervalo de temperatura	-150 – 700 °C
Exactitud térmica	$\pm 0.2$ °C
Reproductividad térmica	< 0.1 °C
Velocidad de calentamiento	0 a 200 °C/min en incrementos de 0.01 °C
Tiempo de respuesta	< 2.3 s
Resolución	0.04 $\mu$ W
Temperatura modulada	
Control automático de gases de purga	

### 3.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico consiste en la medida de la masa de una muestra en función del tiempo, a medida que la temperatura varía. En nuestro caso hemos usado un TGA/DSC 1HT de Mettler Toledo.



Figura 30: TGA/DSC 1 HT

A continuación, se muestran las características de este equipo.

Tabla 6: Características del TGA/DSC 1 HT

Horno horizontal	Temperatura ambiente hasta 1600 °C
Exactitud térmica	± 0.5 °C
Reproducibilidad térmica	± 0.3 °C
Carga máxima	1 g, tras el tarado
Resolución	0.1 µg
Deriva de la línea de base	< 2 µg
Control automático de gases de purga	0 a 200 ml/min
Registro simultáneo de la señal de flujo de calor	
Robot automuestreador de 34 posiciones	



## 4. Procedimiento experimental

### 4.1 Calibración de la extrusora

#### 4.1.1 Calibración de las RPM del sistema de alimentación

Para asegurarnos de que los datos que recogemos durante la extrusión son correctos, es necesario comprobar una serie de verificaciones en la extrusora. Una de ellas es comprobar si la velocidad de giro del sistema de alimentación es la mostrada en la pantalla de la extrusora, ya que este parámetro va directamente relacionado con el caudal de alimentación aportado en la extrusora.

Durante el proceso de calibración hubo momentos en los que el motor de alimentación se paraba y dejaba de funcionar. Esto ocurría a cuando el motor llevaba bastante tiempo en funcionamiento y se trabajaba en un régimen alto de revoluciones. La única forma de que volviera a funcionar era apagando la extrusora y dejándolo un tiempo sin funcionar.

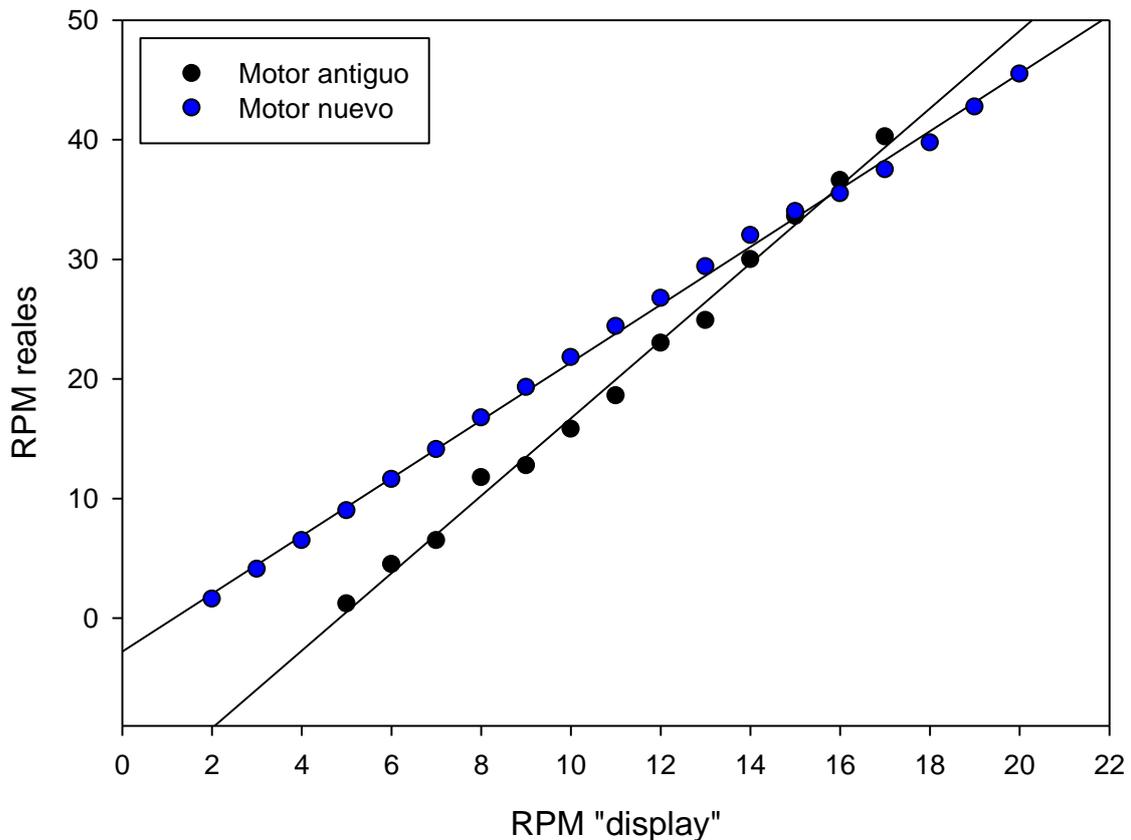
Debido a esto, se optó por la compra de un nuevo motor. También se sospechaba que las revoluciones por minuto que marcaba la pantalla de la extrusora no eran los que realmente se estaban produciendo en la extrusora, por lo que mediante el uso de un tacómetro determinamos los valores reales con respecto a los marcados en la pantalla. Este proceso se realizó para ambos motores, que, para diferenciarlos, denominaremos “motor antiguo” al primero de ellos, que comenzó a dar problemas; y “motor nuevo” al segundo, con el que finalmente se trabajó y se realizó todo el proceso de extrusión. Se realizaron tres mediciones para cada velocidad, y para el caso del motor nuevo, además se realizó una medición de forma que, progresivamente, aumentaba la velocidad (ascendente) y otra de forma descendente.

Para el motor antiguo comprobamos que, para un valor menor de 5 rpm, marcadas en la pantalla, el tornillo del sistema de alimentación no mostraba ningún movimiento o este es demasiado pequeño como para poder ser usado. También observamos que al hacer las medidas a 18 rpm (y, por ende, las superiores a esta también), las medidas no eran consistentes y acababa parándose el motor, por lo que determinamos que no se podía trabajar por encima del 18 rpm (marcadas en la pantalla) con el motor antiguo.

En la gráfica 3 observamos que tiene una evolución casi lineal, siendo sus  $R^2$  igual a 0.9944 para el motor antiguo y 0.9976 para el nuevo. Aún así, si se desea comprobar los valores obtenidos y su proporción respecto a los valores de la pantalla, estos se pueden encontrar en los anexos (tablas 15 y 17).

La importancia de realizar este proceso de calibración recae sobre el conocimiento en todo momento del caudal aportado, como se verá en el siguiente apartado. Si no se hubiera hecho esta calibración, la alimentadora de la extrusora podría estar introduciendo más o menos caudal del conveniente o, en el caso de querer modificar las condiciones de extrusión, o la propia extrusora, tener unos valores reales de los que partir. Profundizando en este segundo punto, si no cambiáramos de extrusora, ni otro equipo quisiera repetir nuestros cálculos, se podría realizar la optimización de estos valores de extrusión ficticios, pero si estos se quieren realizar en otra extrusora, estos valores no serían de utilidad, ya que corresponderían a otros parámetros totalmente diferentes.

Además, el caudal de alimentación es uno de los parámetros que se utilizan para calcular el SME, el cual se comentará más extensamente posteriormente en el apartado 4.2. Por lo tanto, si se quiere calcular este parámetro de forma correcta, para compararlo con otras condiciones de extrusión, estos han de ser los valores reales.



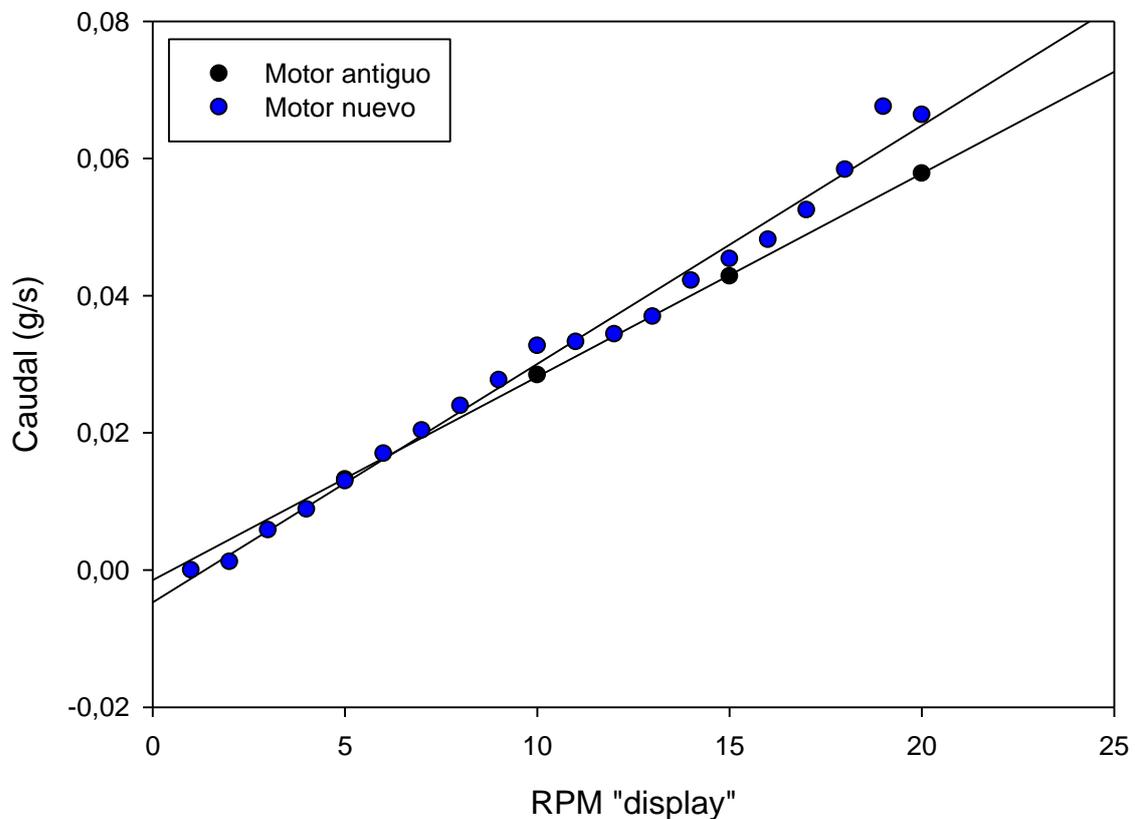
Gráfica 3: RPM mostrados en la pantalla vs. RPM reales

#### 4.1.2 Determinación del caudal de alimentación para el motor antiguo

A partir de ahora, cuando nos refiramos a una velocidad del alimentador, nos estaremos refiriendo a la velocidad mostrada en la pantalla. Aunque como ya se ha comentado anteriormente, trabajaremos con el motor nuevo, con anterioridad a las sospechas de que las velocidades reales no eran las mostradas en la pantalla, se realizaron unas medidas orientativas del caudal aportado por el motor antiguo. Se realizaron tres muestras, de las cuales cada una constaba de tres pruebas. Cada prueba consistía, mediante el uso de una balanza, obtener el peso de PLA que la alimentación aportaba durante 180 segundos, para las velocidades de 5, 10, 15 y 20 rpm. A continuación, en la gráfica 4 se representan dichos valores. Si se desean comprobar los valores numéricos de pesos y caudales obtenidos, estos se encuentran en los anexos (tabla 16).

#### 4.1.3 Determinación del caudal de alimentación para el motor nuevo

Se realizó de igual modo que en el apartado anterior para el motor antiguo, pero con la diferencia de que para este motor se realizó medida para todas las revoluciones que mostraba la pantalla. En la gráfica 4 se observa la tendencia de cada motor, a la vez que se puede observar la diferencia de caudal aportado por cada uno de los motores. Mientras que si se quiere comprobar los valores de caudal y pesos obtenidos se puede hacer en los anexos (tabla 18).



Gráfica 4: Caudal aportado por ambos motores

También se observó que el error entre las diferentes medidas a partir de las 13 rpm era lo suficientemente grande como para considerar que no era fiable trabajar en valores mayores de este valor, ya que acarrearía un problema de imprecisión a la hora de conocer el caudal aportado de material. Determinamos, por tanto, que no se trabajará a velocidades superiores a 13 rpm no se trabajará, valor que queda alejado de los valores

de alimentación en los que se había pensado trabajar inicialmente. Los valores de velocidad ideales son aquellos que se encuentran en el intervalo entre el 5 rpm y el 10 rpm, ya que es cuando el motor funciona de casi sin imprecisiones y de forma lineal.

Otra apreciación fue que la tolva de alimentación no debía de llenarse por completo, porque el PLA se compactaba debido a su propio peso, lo que resultaba en un bloqueo al paso del PLA, reduciendo el caudal aportado, hasta el punto de llegar a extinguirse este. Las únicas soluciones a esto que se encontraron fueron, bien ir introduciendo poco a poco el PLA en la tolva de alimentación de forma que nunca se quedara sin material, pero tampoco llegara a tener tanto material que volviera a compactarse, o bien, cuando se introducía demasiado material, mediante unas pinzas, remover el material en la tolva, para que no se compactase. Por lo tanto, debido a este problema siempre había que estar pendiente de dicha tolva durante la extrusión.



Figura 31: Método empleado para determinar el caudal de alimentación

## 4.2 Extrusión

### 4.2.1 Extrusión de PLA puro

Anterior a la extrusión, y debido a la afinidad a la humedad que tiene el PLA, el material a tratar debe pasar al menos 18 horas en la estufa de vacío, a una temperatura de 50 °C. También se había probado con temperaturas de 60, 70, 75 y 80 °C, pero el resultado no era bueno, ya que se compactaba demasiado, dificultando posteriormente su introducción en la tolva de alimentación.

A la hora de elegir un perfil de temperaturas, utilizamos los expuestos por Villmow et al. [3] y Wang et al. [8] para tener unos valores por los que comenzar. Finalmente, y tras varias variaciones en cuanto a temperatura, comprobando la procesabilidad del PLA en cada ensayo, obtuvimos dos perfiles de temperatura sobre los que trabajar, que son los expuestos en la tabla 7.

Tabla 7: Perfiles de temperatura utilizados

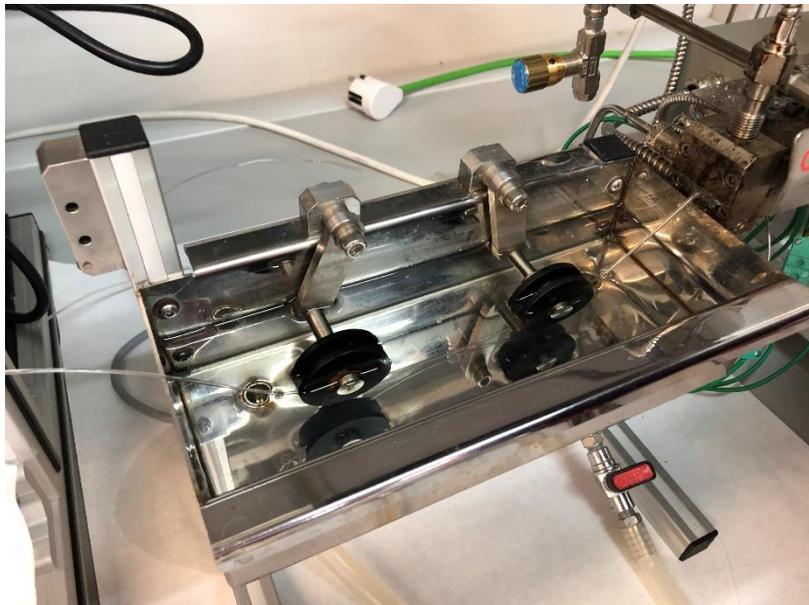
Perfiles de temperatura utilizados					
	Z1	Z2	Z3	Z4	DIE
Perfil de baja temperatura	125 °C	145 °C	150 °C	150 °C	140 °C
Perfil de alta temperatura	190 °C	200 °C	200 °C	185 °C	160 °C

Siendo Z1, Z2, Z3, Z4 y DIE, las 5 temperaturas que se pueden configurar en nuestra microextrusora, dónde Z1 es la primera de ellas, estando a continuación de la tolva de alimentación y DIE, la última zona, más próxima a la boquilla.

Para la elección de los perfiles de temperatura, utilizamos como material PLA puro y como método de enfriamiento el agua. Observamos que el PLA al enfriarse en agua sufre una contracción, que es más intensa cuando la diferencia de temperatura es mayor, dificultando en este caso (perfil de alta temperatura) la recogida del hilo para colocarlo sobre los rodillos de la peletizadora. Para saber si el perfil de temperaturas es bueno, debe salir un hilo cristalino. Si este saliera en su lugar opaco indicaría que no se ha calentado lo suficiente y no llega a fundir. Esto sumado a la presión que sufre dentro de la extrusora, daña la matriz y pierde la cristalinidad. Por otro lado, si el perfil de temperatura fuera demasiado alto, el material cambia de color a consecuencia de haber sido quemado.

Aparentemente, con el perfil alto de temperatura se obtiene un PLA más claro y transparente que con el perfil de baja temperatura.

El proceso de trabajo durante la extrusión sería el siguiente: se introduce el PLA en la tolva de alimentación, tras esto, comenzará a extruir material, el cual es cogido gracias a unas pinzas colocándolo en los canales de la bañera de enfriamiento y finalmente a los rodillos de la peletizadora. Las cuchillas de la peletizadora cortarán el hilo extruido generando pellets que se acumularán en una bolsa.



*Figura 32: Paso del hilo de PLA por la bañera en enfriamiento*



Figura 33: Introducción del hilo de PLA a la peletizadora

A continuación, en la tabla 8 se muestran las condiciones en las que se determinó si cada perfil de temperatura finalmente elegido era correcto, pero antes debemos de introducir el concepto de energía mecánica específica (SME). Básicamente es el trabajo que debe realizar la extrusora, por unidad de masa, para que el material sea procesado. Comúnmente se piensa que en el proceso de extrusión solo es relevante la temperatura aplicada sobre el material, pero realmente, los parámetros que definen el proceso de extrusión es una combinación entre la temperatura aplicada y esta energía específica que hemos mencionado. Hay que tener en cuenta que, en el interior de la extrusora, el material no solo avanza a altas temperaturas, sino que hay mecanismos en su interior que producen un mezclado del polímero. Este SME relaciona la velocidad del tornillo de alimentación, la del husillo y el torque durante el proceso, mediante la forma expuesta a continuación, siendo una medida de compactación. Por lo tanto, una disminución de la temperatura en el proceso se puede corregir, dando prácticamente los mismos resultados, con un aumento del SME, es decir, una velocidad de giro mayor.

$$SME = \frac{2\pi \cdot extruder [rpm] \cdot torque [N \cdot m]}{1000 \cdot 60 \cdot v [kg/h]}$$

$$v = 0.003 \cdot feeder [rpm] - 0.003 [g/s]$$

Tabla 8: Parámetros de la extrusora y peletizadora al extruir PLA puro en diferentes condiciones

Material extruido	Feeder (rpm)	Extruder (rpm)	Cutter (rpm)	Rollers (rpm)
PBW	8-10 (reales: 16-21)	130	65	80-75
PAW	10 (reales: 21)	130	65	100
PAW40	10 (reales: 21)	130	65	100-115-100
PBW40	10 (reales: 21)	130	65	80-75

Siendo “feeder” la velocidad de giro del tornillo del sistema de alimentación, “extruder”, la del doble husillo, “cutter”, la de las cuchillas de la peletizadora y “rollers”, la de los rodillos de esta.

Hay que tener en cuenta que los valores mostrados eran los indicados en la peletizadora, no los valores reales, ya que esta no mostraba los reales.

Cuando se muestran dos o más valores para un mismo parámetro es debido a que este ha ido siendo modificado en el mismo orden que se muestra. El ejemplo más claro es el caso de los rodillos, los cuales al principio van más rápido, para poder colocar el hilo de PLA, tras pasar por la bañera de enfriamiento, y una vez se tiene un proceso cuasi estacionario, se disminuye la velocidad para tener un diámetro de pellet mayor.

El motivo de usar un circuito de enfriamiento a temperatura constante, a 40 °C, es que la temperatura sea siempre la misma, independientemente de las condiciones térmicas del exterior. En nuestro caso se puede esperar que no habrá mucha diferencia en cuanto usar la bañera con agua a temperatura ambiente o a 40 °C, ya que, comparada con la temperatura a la que sale el material de la extrusora (140 °C o 160 °C), la diferencia entre los dos enfriamientos casi despreciable. Esto se podrá comprobar en la caracterización. Teóricamente, al usar 40 °C, deberían ser condiciones favorables ya que la diferencia de temperatura con el material de la extrusora es menor que en el caso del agua a temperatura ambiente.

Tabla 9: Variables obtenidas al extruir PLA puro en diferentes condiciones

Material extruido	Presión (bar)	Torque (N·m)	SME
PBW	7.5-8.5	2.9	0.4
PAW	4.5-5.5	1.73	0.242
PAW40	4.5-5.5	1.7	0.238
PBW40	7-8	2.85	0.399

Entre los problemas que nos encontramos al extruir PLA, nos percatamos que el PLA quedaba pegado a la tolva principal de la extrusora al caer del alimentador. Este problema era más acusado cuando se trabajaba con el perfil alto de temperatura. Debido al choque térmico, de pasar de estar a temperatura ambiente a, espontáneamente, a 190 °C (en el caso del perfil alto de temperatura, aunque también ocurría en el bajo en menor medida), se aglomeraba el PLA en estado plástico, impidiendo la entrada de nuevo material si este no se retiraba con regularidad. Este problema se puede apreciar en la figura 34.



Figura 34: Aglomeración de PLA en la tolva principal

#### 4.2.2 Extrusión de PLA con LI

Después de la extrusión del PLA puro se ha realizado el mismo proceso con PLA al que se le ha añadido un 5% de líquido iónico (LI). La forma utilizada para preparar esta mezcla fue, primero medir la cantidad necesaria para que la concentración sea esa del 5%, y luego, mediante el uso de una pinza, homogeneizar la mezcla. Tras esto, al igual que con las muestras anteriores, se introdujo en el horno antes de poder ser extruida.

La forma de trabajar durante la extrusión es la misma que la utilizada en el apartado anterior, con la diferencia de que el material a extruir, en lugar de ser PLA puro, se trata de una mezcla de PLA con LI. A modo de resumen, el proceso se puede resumir en: primero introducir el material en la tolva de alimentación, donde el sistema de alimentación hará que este caiga al husillo y una vez este es extruido, mediante unas pinzas se pasará el hilo por los canales que hay en la bañera de enfriamiento para luego introducirlo en los rodillos de la peletizadora, que harán que pase hasta las cuchillas donde es cortado.

Para este caso directamente se estudian ambos perfiles de temperatura, ambos con enfriamiento mediante agua a 40 °C. A continuación, en las tablas 10 y 11, se muestran tanto los parámetros usados por la extrusora y peletizadora, como las variables obtenidas en ambas condiciones.

Tabla 10: Parámetros de la extrusora y peletizadora al extruir PLA + LI en diferentes condiciones

Material extruido	Feeder (rpm)	Extruder (rpm)	Cutter (rpm)	Rollers (rpm)
LBW	10 (reales: 21)	130	65	80
LAW	10 (reales: 21)	130	65	105-90

Tabla 11: Variables obtenidas al extruir PLA + LI en diferentes condiciones

Material extruido	Presión (bar)	Torque (N·m)	SME
LBW	4.7	1.35	0.189
LAW	2-3	0.71	0.099

Durante la extrusión de la mezcla PLA + LI, observamos un pequeño incremento de la fluidez del polímero extruido, lo cual se justifica en la notable disminución tanto en valores de presión como en valores de torque. Además, comprobamos que la electricidad estática de la mezcla era menor que cuando el material extruido era PLA puro. Esto último se comprobó en las diferencias tanto en material aglomerado en la tolva como los encontrados adheridos a las cuchillas.

Esta fluidez podría deberse a varios factores. Uno de estos posibles factores es que, al añadirse el LI, existe lubricación entre las cadenas, reduciendo por lo tanto esa resistencia que poseía. Por otro lado, puede deberse también a que, al añadirse el LI, la mezcla posee

carga, haciendo que las cadenas se repelen algo entre sí, aumentando de esta manera la fluidez. Esto también podría explicar en parte el menor número de pellets adheridos a las cuchillas debido al efecto de la electricidad estática. Por último, también podría deberse a una posible degradación del material. La disminución de peso molecular del PLA resultaría en una mayor capacidad de movilidad de las cadenas, que al ser más cortas pueden deslizarse con mayor facilidad entre sí.

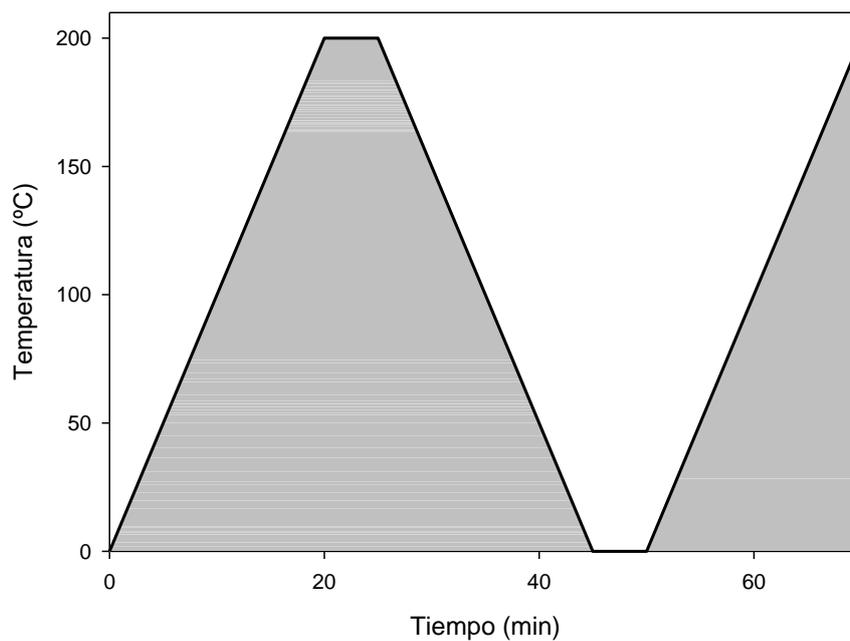
### 4.3 Caracterización de los materiales obtenidos

#### 4.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

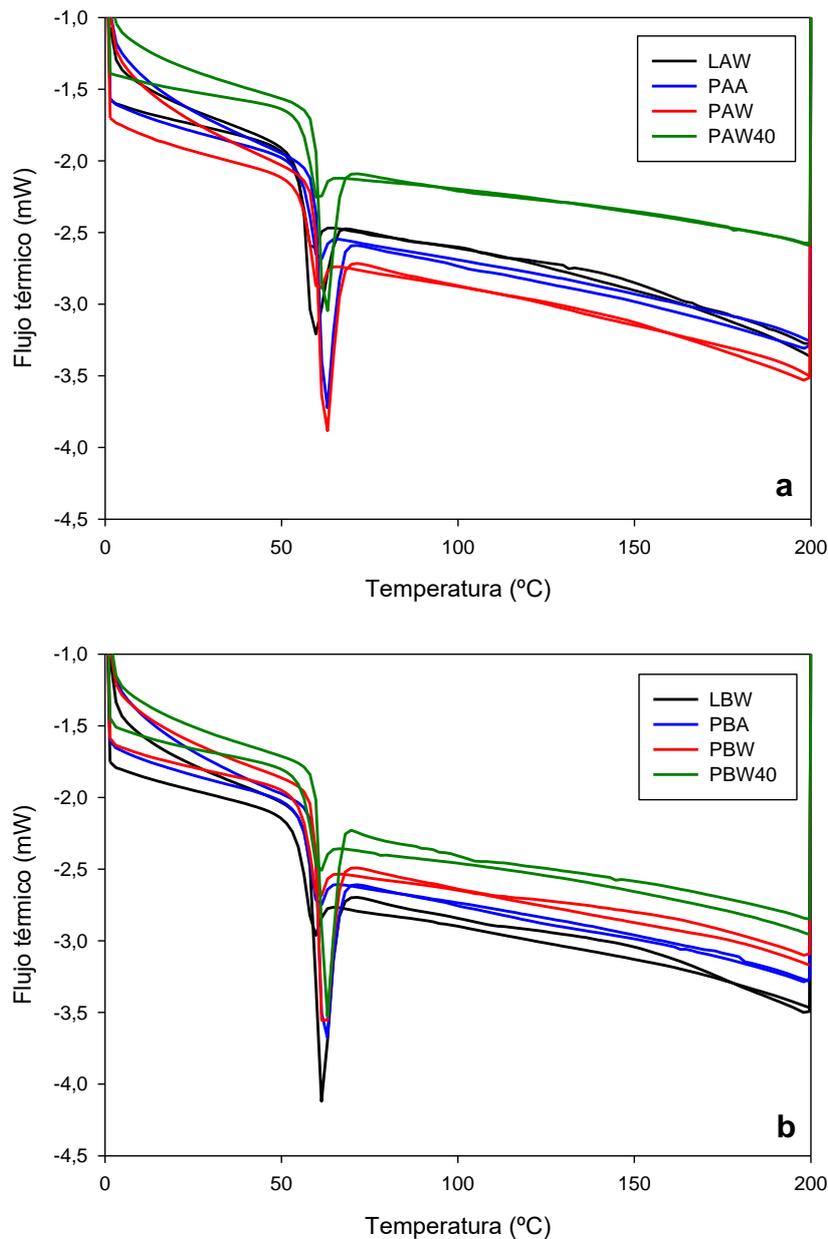
Se realizaron tres ensayos mediante DSC para cada una de las condiciones expuestas anteriormente. El programa utilizado es el siguiente, que se muestra en la tabla 12 y en la gráfica 5. Además del cambio de temperaturas en función del tiempo, se añaden 50 ml de N<sub>2</sub> por minuto.

Tabla 12: Programa empleado en DSC

Programa empleado en DSC					
0 – 200 °C	200 – 200 °C	200 – 0 °C	0 – 0 °C	0 – 200 °C	N <sub>2</sub> 50 ml/min
10 °C/min	5 min	10 °C/min	5 min	10 °C/min	



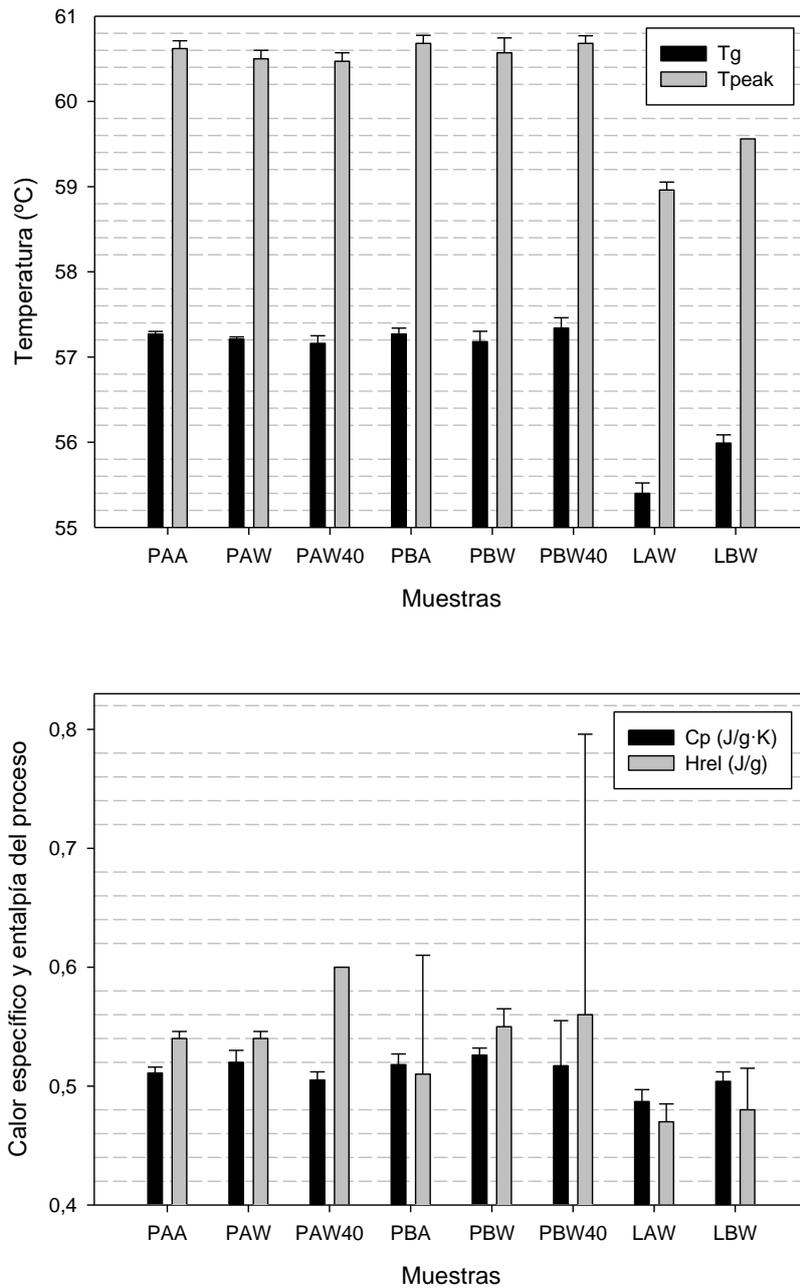
Gráfica 5: Programa empleado en DSC



Gráfica 6: Calorimetría de barrido (DSC). Gráfica a) perfil de alta temperatura; gráfica b) perfil de baja temperatura

En la gráfica 6, se ha mostrado la calorimetría de barrido, o DSC, para cada una de las condiciones de extrusión realizadas. Esta gráfica se realizó aplicando el programa expuesto en la tabla 12 y midiendo el flujo térmico para cada una de estas temperaturas. El principio que sigue este ensayo es que cuando un material sufre un cambio estructural, este transfiere más o menos calor, dependiendo si el proceso es exotérmico o endotérmico, representado por el flujo térmico. Midiendo este flujo térmico, obtenemos en este caso, entre otros datos, la temperatura de transición vítrea, temperatura de separación entre el estado sólido y viscoso del material.

A continuación, en la gráfica 7, se muestran los resultados obtenidos del ensayo DSC, donde:  $T_g$  es la temperatura de transición vítrea, que nos da información de la fracción amorfa de la matriz, la cuál fue definida en la introducción;  $\Delta C_p$ , es la variación del calor específico a presión constante, medido en  $J/g \cdot K$ ;  $T_{peak}$ , la temperatura a la que se encuentra el “pico” de las gráficas que se encuentran sobre estas líneas; y  $\Delta H_{rel}$ , la variación de la entalpía del proceso, debida a un cambio estructural.



Gráfica 7: Representación de los datos obtenidos en el DSC. En la superior se representa  $T_g$  y  $T_{peak}$  y en la inferior la variación de  $C_p$  y  $H_{rel}$

Los valores numéricos de estos resultados se pueden encontrar en la tabla 19 de los anexos, junto al valor de la desviación típica de cada uno de estos en paréntesis.

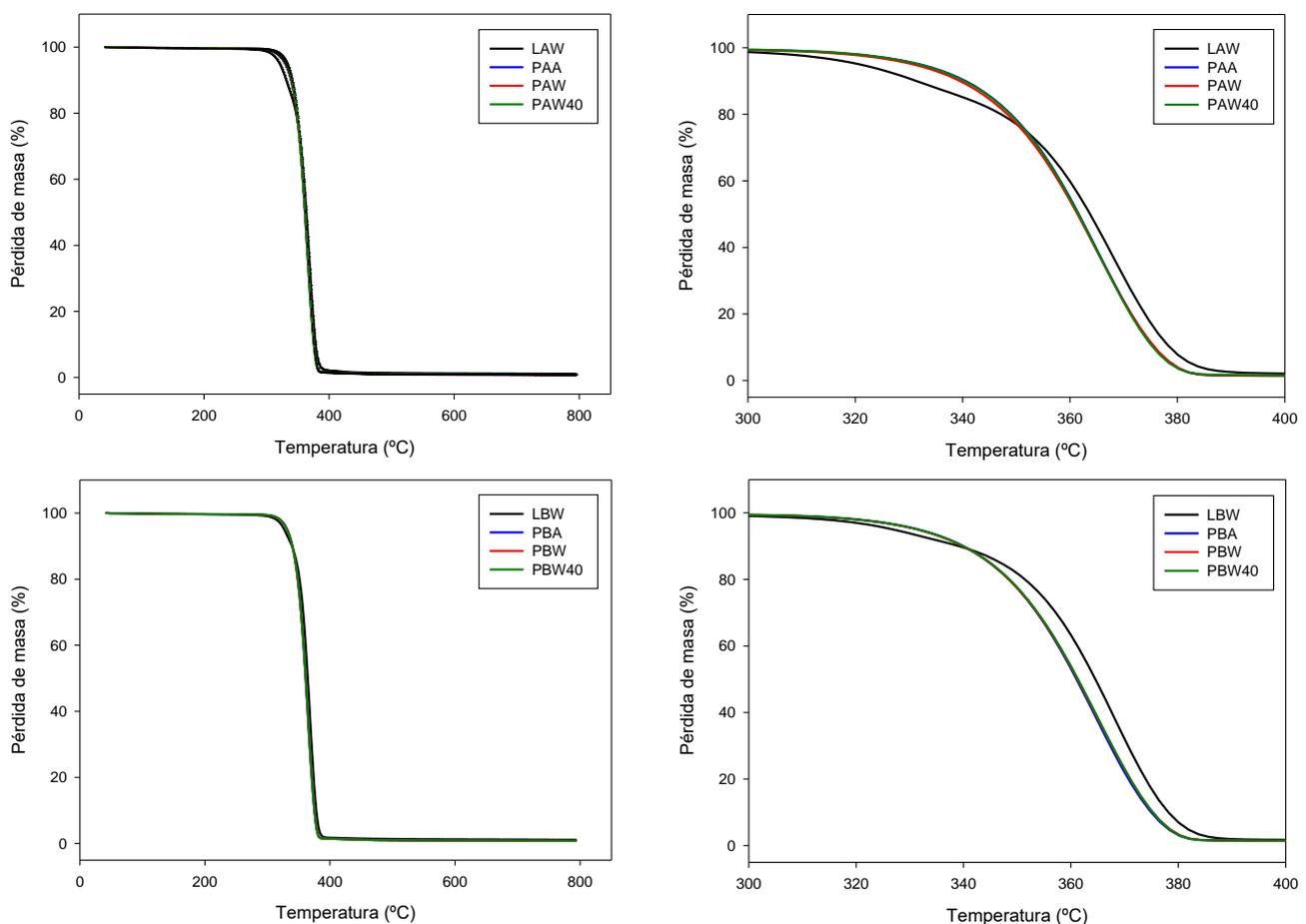
Como se aprecia no hay diferencias significativas en cuanto a los perfiles de temperatura, por lo que se determina que el perfil de temperaturas no es determinante en el producto final, y no afecta en gran medida a sus propiedades térmicas. Sin embargo, si hacemos la comparación entre el PLA puro y el PLA con líquido iónico, que se ha extruido en las mismas condiciones (PAW40-LAW y PBW40-LBW) observamos que si hay una pequeña variación que sí podría ser determinante. El valor de estas variaciones se muestra en la tabla 13. Esta variación es especialmente interesante en el incremento de entalpía relativa, que en el caso del perfil de alta temperatura llega a disminuir hasta un 21.7 %. El motivo por el que la entalpía disminuye es que el cambio estructural se realiza de manera más sencilla, debido al efecto del líquido iónico. Como se ha comentado con anterioridad, este efecto puede deberse tanto a que el líquido iónico facilita la movilidad de las cadenas poliméricas, como a una posible degradación del plástico.

Tabla 13: Variación del PLA + LI con respecto al PLA puro

Variación	Tg (°C)	$\Delta C_p$ (J/gK)	Tpeak (°C)	$\Delta H_{rel}$ (J/g)
Perfil alta temperatura	Disminuye 3.1 %	Disminuye 3.6 %	Disminuye 2.5 %	Disminuye 21.7 %
Perfil baja temperatura	Disminuye 2.3 %	Disminuye 2.5 %	Disminuye 1.8 %	Disminuye 14.3 %

### 4.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Al igual que se hizo con el DSC, para el TGA, se realizaron tres ensayos para cada una de las condiciones de extrusión detalladas. Este ensayo nos permite calcular la temperatura a la cual se había degradado la mitad del material,  $T_{50}$ . En la tabla 14 y gráfica 8 se muestran estos resultados, representando la pérdida de masa frente a la temperatura para cada una de las muestras. El programa empleado fue desde los 30 °C hasta los 800 °C, a una velocidad de 10 °C/min.



Gráfica 8: Análisis termogravimétrico (TGA)

Tabla 14: Temperaturas a las que se ha degradado la mitad del material

Condiciones	PAA	PAW	PAW40	PBA	PBW	PBW40	LAW	LBW
$T_{50}$ (°C)	361.6	361.4	361.6	361.0	361.2	361.33	363.73	364.55
Desv. típica	0.6	1.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.02

Como apreciamos tanto en la tabla, como visualmente en las gráficas, no hay diferencias significativas entre el PLA extruido con diferentes perfiles de temperatura, por lo que concluimos que no es un factor determinante en la estabilidad térmica. Se obtiene un valor de  $T_{50}$  algo superior a 360 °C en todos los casos, demostrando así que la estabilidad térmica del PLA y los derivados estudiados es relativamente buena para un plástico termoplástico. Por otro lado, vemos que al añadir el LI en la matriz de PLA sí se aprecian pequeñas diferencias. En concreto se retrasa la degradación en torno a los 2.5 °C, lo cual indica que una adicción de LI puede llegar a proteger en cierta medida al polímero de la degradación térmica.

Si comparamos los valores de PLA + LI con respecto a los de PLA puro enfriado en agua a 40 °C, la temperatura donde se ha descompuesto la mitad de material,  $T_{50}$ , aumenta un 0.58 % para el perfil de alta temperatura, y un 0.91 % para el perfil de baja temperatura, demostrando cierta influencia positiva desde el punto de vista termomecánico.

### 4.3.3 Coloración

Aunque la caracterización óptica no es uno de los objetivos de este trabajo, a continuación se muestran una serie de fotografías que se realizaron para apreciar la diferencia de coloración entre los pellets obtenidos en diferentes condiciones (figuras 35 a 38).

Se observó que, con el paso del tiempo, los frascos que contenían pellets con líquido iónico quedaban impregnados en la superficie interior de cierto material. Intuimos que se trata de líquido iónico que no quedó adherido a la matriz de PLA. Para asegurar que finalmente se trata de LI habrá que comprobar su composición química. Muy posiblemente se trata de una exudación del LI que podría deberse factores. Podría ser que el PLA y el LI no son totalmente compatibles, por lo que, para solucionar este problema, en caso de ser este, se tendría que añadir un aditivo dispersante a la mezcla que haga posible la compatibilidad. También podría deberse que solo se ha realizado una extrusión y el LI no se haya conseguido mezclar bien dentro de la matriz; cuando comúnmente en procesos de extrusión se realizan en torno a tres extrusiones. Por último, puede que se deba a un excedente de LI, desde el punto de que ese 5% de LI sea más del necesario.



Figura 35: Pellets. De izquierda a derecha: PAA, PAW, PAW40, LAW40



Figura 36: Pellets. De izquierda a derecha: PBA, PBW, PBW40, LBW40



Figura 37: Pellets. De izquierda a derecha: PBA, PAA



Figura 38: Pellets. De izquierda a derecha: PAW, PAW40, PBW, PBW40, LAW, LBW

El color más opaco y menos brillante que se aprecia en los pellets obtenidos con un perfil de temperatura bajo, con respecto a los de perfil de temperatura alto, puede deberse a que el material no ha llegado a fundirse en el interior de la extrusora (si recordamos su ficha técnica, esta indicaba el punto de fusión del PLA en torno los 150 °C y los 160 °C, y la máxima temperatura en este perfil es de 150 °C) y a consecuencia de esto, a estar sometido a una enorme presión, se ha modificado la cristalinidad del plástico, deteriorando en este caso sus propiedades ópticas de brillo y translucidez.

Por otro lado, en el caso de perfiles a alta temperatura hay una clara diferencia entre los frascos que contienen pellets sin líquido iónico y el que sí lo lleva. Este último, tiene una tonalidad dorada, que se debe a un inicio de degradación térmica. En el caso de perfiles a baja temperatura esta diferencia no se aprecia. Por lo tanto, debido a este inicio de

degradación térmica, para el caso de PLA con LI es mejor opción el perfil de baja temperatura.

Para finalizar, hay que comentar que el hecho de enfriar en agua a 40 °C, reduciéndose su choque térmico, se aprecia significativamente en el caso de baja temperatura, ya que el frasco PBW40 es el que más brillante se ve en la figura 36, lo cual posiblemente indica una mejor cristalinidad.

## 5. Resumen y futuras líneas de trabajo

A la hora de dar una conclusión final diferenciaremos dos casos: por un lado, la influencia del perfil de temperatura, donde compararemos solo extrusiones de PLA puro y, por otro lado, si el líquido iónico tiene influencia sobre el producto final, donde compararemos PLA con LI con respecto a PLA puro (es decir, PAW40, LAW, PBW40 y LBW).

En cuanto al caso de la influencia del perfil de temperatura no se aprecian diferencias significativas mediante los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) o análisis termogravimétrico (TGA), pero sí apreciamos diferencias en las propiedades ópticas, donde el perfil de alta temperatura parece tener más brillo y translucidez. Esto se explica debido a que tiene una mayor cristalinidad, posiblemente porque no se haya fundido completamente el material en el perfil de baja temperatura. Los tres casos a alta temperatura son prácticamente idénticos, por lo que nos fijamos en el perfil de baja temperatura para decantarse por el caso a temperatura constante a 40 °C, donde aquí sí se aprecian diferencias.

Por lo tanto, nos decantaríamos por unas condiciones de extrusión de perfil de alta temperatura (puede comprobarse en la tabla 7) con enfriamiento mediante agua a temperatura constante de 40 °C (PAW40), para el caso del PLA puro.

Por lo que respecta a la influencia del líquido iónico, sí se aprecian diferencias significativas en los ensayos realizados. En cuanto al DSC hemos comprobado que su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) disminuye con respecto a la del PLA puro. Por otro lado, en el TGA se muestra que al añadir un 5% de LI la temperatura cuando se ha degradado la mitad del material ( $T_{50}$ ) aumenta en torno a los 2.5 °C, lo cual significa que la degradación debida a la temperatura se reduce.

Por consiguiente, queda demostrada la influencia del líquido iónico sobre la matriz de PLA, mejorando sus propiedades térmicas.

Sin embargo, para el caso del PLA con líquido iónico, el perfil de temperatura seleccionado será el de baja temperatura, debido al inicio de degradación térmica que se presenta en los pellets de PLA con LI con perfil de alta temperatura.

Como continuación de este trabajo, algunas futuras líneas de trabajo podrían ser:

1. Probar con diferentes concentraciones de líquido iónico y determinar la ideal, donde sus propiedades son maximizadas.
2. Explicar el aumento de fluidez de la matriz con líquido iónico.
3. Comprobar si la comentada exudación se debe a una incompatibilidad entre PLA y LI, y en caso afirmativo, buscar una posible solución como la introducción de un aditivo que haga posible la compatibilidad; o a cualquiera de los posibles motivos mencionados con anterioridad.

## 6. Bibliografía

- [1] W.F. Smith, J. Hashemi. “Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales”. Mc Graw Hill, 4ª Edición, páginas 468 – 571, 2006.
- [2] J. Sanes, C. Sánchez, R. Pamies, M.D. Avilés, M.D. Bermúdez. “Extrusion of Polymer Nanocomposites with Graphene and Graphene Derivative Nanofillers: An Overview of Recent Developments”. *Materials*, volumen 13, número 3, páginas 1 – 16, 2020.
- [3] T. Villmow, P. Potschke, S. Pegel, L. Haussler, B. Kretzschamar. “Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix”. *POLYMER*, volumen 49, número 16, páginas 3500 – 3509, 2008.
- [4] P. Pagés, F. Carrasco, J. Gámez-Pérez, O.O. Santana, M.L. Maspocho. “*Procesado del ácido poliláctico (PLA) y de nanocompuestos PLA/montmorillonita en planta piloto: Estudio de sus cambios estructurales y de su estabilidad térmica*”. *AFINIDAD*, volumen 67, número 546, páginas 107 – 113, 2010.
- [5] O. Faruk, A.K. Bledzki, H.P Fink, M. Sain. “Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010”. *PROGRESS IN POLYMER SCIENCE*, volumen 37, número 11, páginas 1552 – 1596, 2012.
- [6] D. Garlotta. “*A Literature Review of Poly(Lactic Acid)*”. *JOURNAL OF POLYMERS AND THE ENVIRONMENT*, volumen 9, número 2, páginas 63-84, 2001.
- [7] S. Geng, D. Wloch, N. Herrera. “*Large-scale manufacturing of ultra-strong, strain-responsive poly(lactic acid)-based nanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals*”. *COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY*, volumen 194, páginas 1-8, 2020.
- [8] L. Wang, J. Qiu, E. Sakai, X. Wei. “*The relationship between microstructure and mechanical properties of carbon nanotubes/poly(lactic acid) nanocomposites prepared by twin-screw extrusion*”. *COMPOSITES PART A-APPLIED SCIENCE AND MANUFACTURING*, volumen 89, páginas 18-25, 2016.

- [9] G.H. Yew, A.M.M. Yusof, Z.A.M. Ishak, U.S. Ishiaku. “*Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites*”. POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, volumen 90, número 3, páginas 488 – 500, 2005.
- [10] K.M. Nampoothiri, N.R. Nair, R.P. John. “*An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research*”. BIORESOURCE TECHNOLOGY, volumen 101, número 22, páginas 8493 – 8501, 2010.
- [11] M.S.Z.M. Desa, A. Hassan, A. Arsad, R. Arjmandi. “*Effect of core-shell rubber toughening on mechanical, thermal, and morphological properties of poly(lactic acid)/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites*”. JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, volumen 136, número 28, páginas 1 – 7, 2019.
- [12] H. Vanaei, M. Shirinbayan, M. Deligant, K. Raissi, J. Fitoussi, S. Khelladi, A. Tcharkhtchi. “*Influence of process parameters on thermal and mechanical properties of polylactic acid fabricated by fused filament fabrication*”. POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, páginas 1 – 10, 2020.
- [13] R. Al-Itry, K. Lamnawar, A. Maazouz. “*Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy*”. POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, volumen 97, número 10, páginas 1898 – 1914, 2012.
- [14] M. Nofar, M. Mohammadi, P.J. Carreau. “*Effect of TPU hard segment content on the rheological and mechanical properties of PLA/TPU blends*”. JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, número de artículo e49387, páginas 1 – 11, 2020.
- [15] M. Jonoobi, J. Harun, A.P. Mathew, K. Oksman. “*Mechanical properties of cellulose nanofiller (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion*”. COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY, volumen 70, número 12, páginas 1742-1747, 2010.
- [16] N.V. Plechkova, K.R. Seddon. “*Applications of ionic liquids in the chemical industry*”. CHEMICAL SOCIETY REVIEWS, volumen 37, número 1, páginas 123-150, 2008.

[17] O.A. El Seoud, A. Koschella, L.C. Fidale, S. Dorn, T. Heinze. *“Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: A window of opportunities”*. BIOMACROMOLECULES, volumen 8, número 9, páginas 2629 – 2647, 2007.

[18] J.L. Shamshina, O. Zavgorodnya, P. Berton, P.K. Chhotaray, H. Choudhary, R.D. Rogers. *“Ionic Liquid Platform for Spinning Composite Chitin-Poly(lactic acid) Fibbers”*. ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING, volumen 6, número 8, páginas 10241 – 10251, 2018.



## Anexos

Tabla 15: RPM del alimentador del motor antiguo

RPM (pantalla)	RPM reales	Proporción
1	-	-
2	-	-
3	-	-
4	-	-
5	1.2	0.24
6	4.5	0.75
7	6.5	0.93
8	11.75	1.47
9	12.75	1.42
10	15.8	1.58
11	18.6	1.69
12	23	1.92
13	24.9	1.92
14	30	2.14
15	33.6	2.24
16	36.6	2.29
17	40.25	2.37
18	-	-
19	-	-
20	-	-

Tabla 16: Caudal de PLA aportado por el motor antiguo

Revoluciones (rpm)	Tiempo (s)	Peso (g)	Caudal (g/s)
5	180	2.38	0.0132
10	180	5.12	0.0284
15	180	7.71	0.0429
20	180	10.41	0.0578

Tabla 17: RPM del alimentador del motor nuevo

RPM (pantalla)	RPM reales	Proporción
1	-	-
2	1.6	0.80
3	4.1	1.37
4	6.5	1.63
5	9	1.80
6	11.6	1.93
7	14.1	2.01
8	16.75	2.09
9	19.3	2.14
10	21.8	2.18
11	24.4	2.22
12	26.75	2.23
13	29.4	2.26
14	32	2.29
15	34	2.27
16	35.5	2.22
17	37.5	2.21
18	39.75	2.21
19	42.75	2.25
20	45.5	2.28

Tabla 18: Caudal de PLA aportado por el motor nuevo

Revoluciones (rpm)	Tiempo (s)	Peso (g)	Caudal (g/s)
1	180	0	0
2	180	0.22	0.0012
3	180	1.05	0.0059
4	180	1.59	0.0089
5	180	2.34	0.0130
6	180	3.06	0.0170
7	180	3.67	0.0204
8	180	4.31	0.0240
9	180	4.99	0.0277
10	180	5.89	0.0327
11	180	5.99	0.0333
12	180	6.19	0.0344
13	180	6.66	0.0370
14	180	7.60	0.0422
15	180	8.17	0.0454
16	180	8.67	0.0482
17	180	9.45	0.0525
18	180	10.51	0.0584
19	180	12.16	0.0676
20	180	11.95	0.0664

Tabla 19: Resultados del DSC

Condiciones	Tg (°C)	$\Delta C_p$ (J/gK)	Tpeak (°C)	$\Delta H_{rel}$ (J/g)
PAA	57.27 (0.03)	0.511 (0.005)	60.62 (0.09)	0.54 (0.006)
PAW	57.21 (0.03)	0.52 (0.01)	60.5 (0.1)	0.54 (0.006)
PAW40	57.16 (0.09)	0.505 (0.007)	60.45 (0.1)	0.60
PBA	57.27 (0.07)	0.518 (0.009)	60.7 (0.1)	0.5 (0.1)
PBW	57.18 (0.1)	0.526 (0.006)	60.6 (0.2)	0.55 (0.02)
PBW40	57.34 (0.1)	0.52 (0.04)	60.68 (0.09)	0.6 (0.2)
LAW	55.40 (0.1)	0.487 (0.010)	58.96 (0.09)	0.47 (0.02)
LBW	55.99 (0.1)	0.504 (0.008)	59.56	0.48 (0.04)

Entre paréntesis se muestra el valor de desviación típica entre los diferentes ensayos con las mismas condiciones.