

MEZCLAS PLA/ABS: PREPARACIÓN POR EXTRUSIÓN REACTIVA Y CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y TERMOMECÁNICA

PLA/ABS BLENDS: PREPARATION BY REACTIVE EXTRUSION AND MORPHOLOGICAL AND THERMOMECHANICAL CHARACTERIZATION.

CARLOS E. GÓMEZ C.
carlos.gomez@empa.ch
Politecnico di Torino

RESUMEN

Este artículo se centra en la preparación y caracterización de mezclas de PLA/ABS mediante extrusión reactiva. El estudio pretende aumentar el uso del PLA modificando su estructura. Los materiales utilizados incluyen PLA, una cadena diluyente llamada Joncryl ADR-4300 F, y dos tipos de ABS. La metodología consiste en componer los materiales mediante extrusión y moldeo por inyección, seguido de una caracterización para evaluar sus propiedades. El estudio descubrió que la adición de ABS-g-MAH mejoraba la estabilidad y la temperatura de las mezclas, así como sus prestaciones térmicas y mecánicas.

Palabras Claves: mezclas PLA/ABS, extrusión reactiva, caracterización morfológica, termomecánica, energía mecánica específica.

ABSTRACT

This paper focuses on the preparation and characterization of PLA/ABS blends by reactive extrusion. The study aims to increase the use of PLA by modifying its structure. The materials used include PLA, a diluent chain called Joncryl ADR-4300 F, and two types of ABS. The methodology involves compounding the materials by extrusion and injection molding, followed by characterization to evaluate their properties. The study found that the addition of ABS-



g-MAH improved the stability and temperature of the blends, as well as their thermal and mechanical performance.

Keywords: PLA/ABS blends, reactive extrusion, morphological characterization, thermomechanics, specific mechanical energy.

RECIBIDO: 09-03-2022 / ACEPTADO: 11-05-2022 / PUBLICADO: 15-12-2022

Cómo citar: Gómez C. C., (2022). Mezclas PLA/ABS: Preparación por extrusión reactiva y caracterización morfológica y termomecánica. *Anales*, 38, 1-18.
<https://doi.org/10.58479/acbf.2022.77>

CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT	1
INTRODUCCIÓN	5
METODOLOGÍA	5
Materiales	5
Poli (ácido láctico): Ingeo™ PLA 4032D	5
Extensor de Cadena (CE): JONCRYL® ADR-4300 F	6
Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS Terluran GP-22 y Styron Magnum 8434)	6
Anhídrido maleico injertado en ABS (Bondyram 6000)	7
Procedimiento Experimental	7
Procesamiento del material	8
Brabender	8
Extrusión	9
Modificación del PLA a través de la extrusión reactiva	9
Moldeo por inyección	10
RESULTADOS	11
Brabender	11
Análisis Morfológico (SEM)	12
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	13

Temperatura de Reblandecimiento VICAT (VICAT)	14
Temperatura de Deflexión Térmica (HDT)	15
Test de Flexión a tres puntos	15
CONCLUSIONES	16
Bibliografía	17

INTRODUCCIÓN

El utilizo de materiales bio-basados está en constante aumento. Desde la primera síntesis de ácido poli-láctico (PLA) a nuestros días, se han hecho significantes progresos en lo que concierne al PLA. Un problema general de nuestros días es cambiar los hábitos de consumo y producción para direccionarlos hacia patrones sostenibles, y un primer paso en ese sentido es aumentar y masificar el uso de PLA. El PLA tiene algunas limitaciones pero con la modificación de este polímero (mejorando su estructura), se puede aumentar las aplicaciones de este material.

La fase experimental de esta tesis fue desarrollada en un centro de investigación en Terrassa (España), llamado Centro Catalán del Plástico, bajo la supervisión del tutor perteneciente al Politécnico de Torino. El argumento de esta tesis está enmarcado en un proyecto más amplio desarrollado por el mencionado centro de investigación, que está promovido por el Ministerio de Economía y Competitividad español (MINECO), cuyo nombre es: Bioblends de Pla preparado por extrusión reactiva (código del proyecto MAT2013-40730-P). Los objetivos de esta tesis están alineados con los del proyecto, y los resultados obtenidos son una parte importante de la investigación.

El objetivo principal del proyecto es la producción de una mezcla polimérica estable que contenga diferentes elementos en una proporción óptima. La adición del extensor de cadena (JONCRYL® ADR-4300 F) al PLA (Ingeo 4032D), la mezcla con el compatibilizante acrilonitrilo-butadieno-estireno con injertos de anhídrido maléico (ABS-g-MAH Bondyram 6000) y las pruebas con dos tipos diferentes de acrilonitrilo-butadieno-estireno (Styron Magnum 8434 y Terluran GP-22) son la base para determinar la mezcla ideal para la para las fases sucesivas: extrusión y moldeo por inyección.

METODOLOGÍA

Materiales

Poli (ácido láctico): Ingeo™ PLA 4032D

El creciente interés en este polímero se debe al origen natural del monómero y al enorme potencial de este material. El monómero de la cadena polimérica es el ácido láctico, cuyo nombre IUPAC es ácido 2-hidroxipropanoico. La clasificación del PLA es de polímero

bio-basado porque puede ser sintetizado a través de procesos clásicos utilizando monómeros de origen biológico. Una de las principales fuentes para obtener el monómero es a través del proceso de fermentación de carbohidratos, utilizando maíz, remolacha o arroz como materias primas en conjunto con distintos consorcios microbianos de bacterias lácticas (LAB) para producir ácido láctico.

La desventaja principal que está presente cuando se trabaja con el PLA son las distintas reacciones de degradación que pueden afectar al material. A causa del grupo hidróxido y del grupo carboxílico, existe el riesgo de reacciones de esterificación intra e intermoleculares. Además, en presencia de humedad puede ocurrir la hidrólisis de las cadenas de PLA y a cierta temperatura ocurre también la degradación térmica. Todos estos factores hacen que el procesamiento de este material sea complejo, pero se busca compensar parte de los efectos de degradación con la modificación del PLA.

Extensor de Cadena (CE): JONCRYL® ADR-4300 F

Para mejorar la estabilidad del PLA, y consecuentemente sus propiedades, se decidió utilizar el extensor de cadena comercializado como BASF Joncryl ADR- 4300 F. La molécula de Joncryl es un oligómero casual de estireno-acrílico-resina epoxi que aporta grupos reactivos (epoxi), que son los responsable del proceso de ramificación del PLA.

Esta ramificación de la matriz polimérica, que tiene lugar dentro de la extrusora (durante el proceso llamado “extrusión reactiva”, mejora algunas propiedades del PLA natural y el producto obtenido se llama REXPLA (Reactive EXtruded PLA). El principal objetivo de este agente, según el productor, es restaurar el peso molecular original, la viscosidad intrínseca y la viscosidad del estado fluido que varían durante el procesado a causa de las reacciones de degradación. Los grupos epoxi, aportados por el extensor de cadena, reconectan las cadenas de PLA y con ello aumentan el peso molecular del producto.

Para este proyecto de Tesis, se introducen en una extrusora de doble husillo corotante PLA y Joncryl en una proporción nominal de 98,5:1,5 en masa respectivamente y la mezcla y reacción de los componentes fue asegurada por un tiempo de residencia mínimo en extrusora de 4 minutos.

Acrlonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS Terluran GP-22 y Styron Magnum 8434)

El Acrlonitrilo-Butadieno-Estireno es un polímero termoplástico amorfo. Se trata de un copolímero (terpolímero) que combina acrlinitrilo, 1,3 butadieno y estireno a bloques, con proporciones que oscilan normalmente entre 15-30% de acrlinitrilo, 5-30 % de butadieno y 40-60% de estireno. La composición de cada ABS comercial varía en cuanto al porcentaje de cada polímero y esto repercute en algunas propiedades del ABS, como por ejemplo la

resistencia al impacto, la viscosidad, el aspecto superficial, la reactividad y la resistencia al calor.

El uso de ABS está ampliamente difundido en el mundo, y este material está presente en miles o millones de productos comerciales. Una de las aplicaciones más relevantes de este polímero es la industria automotriz, en donde se utiliza el ABS para la fabricación de partes internas y externas de los vehículos. Uno de los principales inconvenientes del ABS es el hecho de que su síntesis parte de combustibles fósiles (no renovables, del petróleo a través de procesos petroquímicos para obtener los monómeros), y que su reciclabilidad es muy limitada. Los dos tipos de ABS seleccionados para ser evaluados en este proyecto son: BASF Terluran GP-22 y TRINSEO Styron Magnum 8434, ambos dirigidos a uso general.

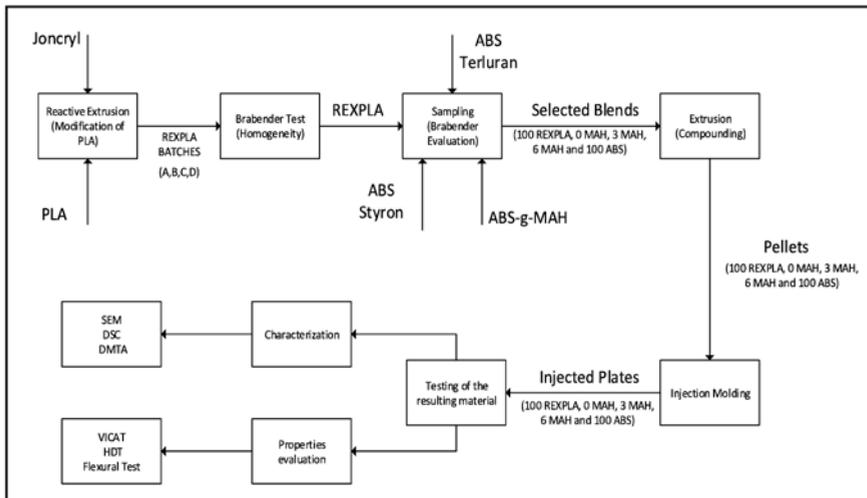
Anhídrido maleico injertado en ABS (Bondyram 6000)

Este es un polímero que posee una matriz de ABS con grupos anhídrido maleico (MAH) que han sido injertados en la estructura (ABS-g-MAH). El proceso de injerto puede ser realizado a través de distintos mecanismos y el tipo de mecanismo puede influenciar las propiedades finales obtenidas. Para este proyecto se utilizó un ABS-g-MAH producido comercialmente, conocido con el nombre de BONDYRAM 6000. Este compuesto es utilizado generalmente para servir como agente de acoplamiento o compatibilizante entre el ABS y las resinas polares, policarbonatos (PC) o poliamidas (PA). Según las especificaciones técnicas del fabricante, la cantidad de anhídrido maleico presente en el polímero es de 0,6-1%. La adición de este compuesto tiene por objeto aumentar la interacción o favorecer la compatibilidad entre las dos fases principales a ser utilizadas: REXPLA y ABS.

Procedimiento Experimental

El procedimiento experimental de este estudio inicia con la producción de REXPLA (Reactive EXtruded PLA) y esto es la base para las otras fases porque el compuesto principal de las mezclas es el REXPLA. La cantidad producida de este material es de aproximadamente 50 kilogramos, que fue utilizada en diferentes áreas de investigación y en la elaboración de este proyecto. Después de la producción de REXPLA, se realizó una fase muestreo, en la cual se buscó determinar dos parámetros importantes: la cantidad de compatibilizante (ABS-g-MAH) a utilizar y cual tipo de ABS es más apto para preparar las mezclas. El paso sucesivo fue el procesamiento de las mezclas, que contiene una fase de extrusión (Compounding), con la como finalidad mezclar los materiales y producir pellets homogéneos, y una fase de moldeo por inyección para producir las piezas finales de interés. La parte final del procedimiento experimental es la caracterización y de los materiales obtenidos y la evaluación de ciertas propiedades relevantes. La metodología seleccionada, explicada precedentemente, está representada en la Figura 1.

Figura 1. Diagrama del procedimiento experimental



Los materiales y las técnicas principales están señalados en dicha figura, que muestra de manera sucinta los pasos seguidos para cumplir con los objetivos de este proyecto.

Procesamiento del material

Brabender

El Test del mezclador interno da información importante que hace posible efectuar un estudio reológico comparativo. El principal uso de este equipo para este proyecto es evaluar la resistencia que cada muestra ejerce sobre los husillos rotantes del Brabender. El equipo da como resultado un “Plastograma”, en donde se reporta el torque y la temperatura en función del tiempo. Las medidas del torque son un indicador indirecto de la viscosidad y sirve para evaluar fenómenos como cambios estructurales, efectos de reticulación, reactividad remanente o degradación.

En este equipo se realizaron muchos análisis, que puede ser agrupados en dos grandes categorías: los que fueron hechos para evaluar la homogeneidad del REXPLA y los que tiene por objetivo constatar la factibilidad de las mezclas (fase de muestreo).

Para este proyecto, las muestras ensayadas en el Brabender fueron etiquetadas y la codificación está representada en la Tabla 1, en donde también aparece la composición de cada muestra. Este etiquetado es utilizado y se mantiene durante todo el proyecto de Tesis, hasta la sección de Resultados y Discusión.

El uso de dos tipos de ABS diferentes está dirigido a seleccionar el más apropiado para las operaciones que serán realizadas, evaluando posibles reacciones o cambios en la viscosidad. En cambio, la variación del porcentaje de compatibilizante (ABSg-MAH) se basa en la búsqueda de una proporción óptima para las mezclas.

Tabla 1. Codificación de la fase de muestreo

Tag Muestra	Composición (% w/w)			
	REXPLA	ABS Terluran	ABS Styron	Maleic anhydride grafted ABS
100 REX	100	0	0	0
100 ABS	0	100	0	0
100 ABS S	0	0	100	0
0 MAH	70	30	0	0
0 MAH S	70	0	30	0
3 MAH S	70	0	27	3
3 MAH	70	27	0	3
1,5 MAH S	70	0	28,5	1,5
1,5 MAH	70	28,5	0	1,5
6 MAH	70	24	0	6

A través de los datos obtenidos en el Brabender, se puede realizar también el cálculo de la Energía Mecánica Especifica (SME), que sirve para estudiar la cantidad de energía que se consume durante la prueba del mezclador interno y para comparar el desempeño de cada formulación.

Extrusión

La extrusión es una técnica ampliamente utilizada para la producción de materiales plásticos. Para este proyecto, el punto de partida son pellets de cada matriz pura, que durante el proceso de extrusión se funden y se procesan bajo un determinado perfil de temperatura. El material se “extruye”, es decir, se hace pasar por un agujero de geometría definida, y al final de la extrusora se obtiene un “hilo de extrusión” continuo que se enfría (en un baño de agua a temperatura ambiente) y se corta en la forma deseada. La configuración, geometría y elementos de la extrusora pueden ser cambiados según sea el tipo de material a trabajar. Normalmente, las extrusoras pueden tener uno o más husillos, que son los responsables de transportar y mover el polímero fundido dentro de la extrusora. Para este proyecto se utilizó una equipo doble husillo co-rotante porque aporta una agitación y mezclado intensivos, que son muy favorables para el objetivo requerido.

Modificación del PLA a través de la extrusión reactiva

La extrusora de doble husillo se usa como reactor (en el proceso conocido como extrusión reactiva) porque posee algunas características que resultan útiles para este fin. Las extrusoras

pueden ser modeladas como un reactor real, que posee un volumen de reacción modesto, una Distribución de Tiempo de Residencia (RTD) variable, un breve tiempo de permanencia medio y un tiempo de reacción modelable.

Para la extrusión del PLA, se establecieron condiciones operativas estándar que permitieron producir lotes homogéneos de REXPLA. Para evitar cambios significativos de presión, que pudieran influenciar la homogeneidad, el sistema de dosificación de Joncryl fue cuidadosamente calibrado y controlado antes de la extrusión. El dosificación de Joncryl fue calibrado en modo tal de mantener una relación constante con el PLA alimentado.

Moldeo por inyección

El material inicial y las condiciones de proceso durante la inyección son responsables del resultado final de las piezas inyectadas. En este caso, la extrusión de REXPLA y ABS se hace para producir pellets de la mezcla pero, debido a las condiciones inherentes del proceso de inyección, existe riesgo de separación de las fases. La inyectora tiene en su interior solo un husillo que funciona como pistón, por lo que la cizalla y mezclador son diferentes a los valores de extrusión y del mezclador interno. Algunas condiciones como el tiempo de ciclo, el perfil de temperatura y la presión se estiman inicialmente y luego se ajustan para optimizar el proceso. Las condiciones para cada material se reporta en la Tabla 2. Se debe considerar que el REXPLA no es un producto comercial y que fue producido a escala media en laboratorio y que además es un polímero termo-reológicamente complejo, cuya interacción con el ABS no ha sido descrita del todo.

Tabla 2. Condiciones utilizadas durante el moldeo por inyección

Parámetros	Material				
	100 ABS	100 REX	0 MAH	3 MAH	6 MAH
Perfil de Temperatura (°C) :					
Zona 1	180	150	165	165	165
Zona 2	190	250	190	190	190
Zona 3	200	250	195	195	195
Zona 4	210	250	205	205	205
Zona 5	220	250	205	205	205
Load (cm³)	50	48	37,5	37,5	37,5
Injection Pressure (bar)	787	617	955	955	955
Maintenance Pressure (bar)	700	600	500	500	500
Injection Time (s)	2,26	0,55	1,68	1,68	1,68

El molde seleccionado para este proceso es uno cuadrado, con lado de 100mm y espesor de 3 mm y además posee un sistema de refrigeración con circulación de agua a temperatura ambiente. Este molde fue utilizado para las cinco formulaciones, por lo cual se tiene una geometría y condiciones de enfriamiento comunes a todos los materiales.

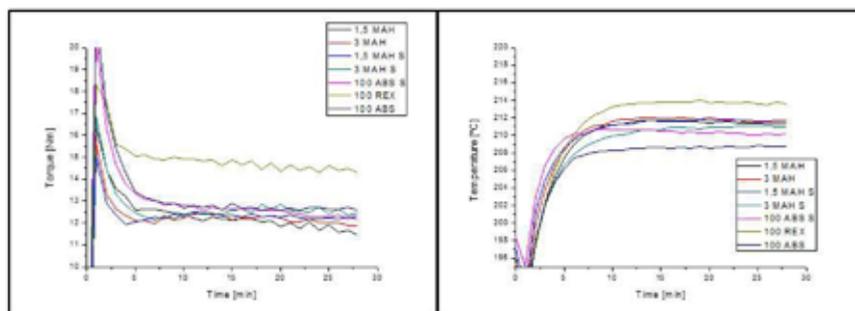
RESULTADOS

Brabender

La primera fase del proyecto fue la preparación del REXPLA. Debido a que la cantidad requerida de este material era de 50 kilogramos, la producción fue efectuada en distintos días y distintas cargas. De cada lote se tomó una pequeña muestra para estudiar el comportamiento y poder comparar las propiedades resultantes, mediante una prueba en el Brabender, que reporto los valores de* estabilidad bajo cizalla y temperatura de cada lote.

Luego de estas pruebas, se realiza la fase de muestreo, en donde se prepararon las muestras con distintos porcentajes de ABS-g-MAH y con los dos tipos de ABS. La fase de REXPLA se mantiene fija en 70 % y se evalúan 1,5 % y 3 % de ABS-g-MAH, completando el resto con ABS. Se comparan los valores de las mezclas con las muestras puras de REXPLA y los dos tipos de ABS. La acción del agente compatibilizante puede ser observada en la Figura 2, en donde la estabilidad bajo cizalla y en temperatura mejora cuando se aumenta la cantidad de ABS-g-MAH.

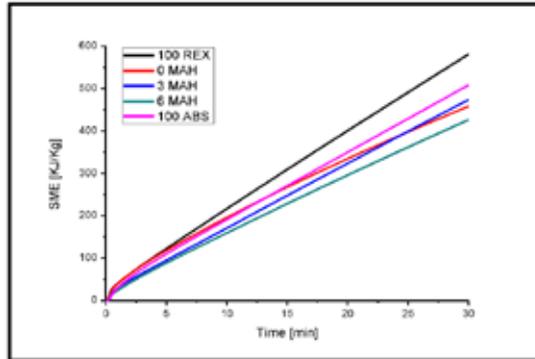
Figura 2. Estabilidad térmica y bajo cizalla de las distintas muestras



Para seleccionar el tipo de ABS más adecuado, se realizó una prueba en el Brabender y se decidió utilizar el ABS conocido comercialmente como TERLUARAN GP-22, ya que los valores de torque y temperatura fueron más convenientes. Luego de haber seleccionado el ABS y haber estudiado el efecto del ABS-g-MAH se decidió incrementar la cantidad de ABS-g-MAH a 6%, y descartar la formulación de 1,5 % debido a que poseía un comportamiento muy similar a la de 3%. Por lo tanto, las muestras seleccionadas para atravesar el proceso de inyección son 100 REX, 0 MAH, 3 MAH, 6 MAH y 100 ABS.

Por último, se calculó a partir de los datos obtenidos en el Brabender, el valor de la Energía Mecánica Especifica que aporta información adicional sobre los materiales bajo estudio como, por ejemplo, el comportamiento reológico del sistema. La tendencia de la SME para cada compuesto se puede observar en la Figura 3, y es lineal para todos los materiales excepto para la muestra 0 MAH (compuesta solo por 70% de REXPLA y 30 % ABS sin ABS-g-MAH).

Figura 3. Valores de la Energía Mecánica Específica de los materiales seleccionados



Estas formulaciones seleccionadas, se producirán en una escala mayor en la extrusora (fase de compounding) y los materiales obtenidos pasarán a moldeo por inyección. Luego se realizará la caracterización y evaluación de ciertas propiedades de interés sobre las probetas inyectadas.

Analisis Morfológico (SEM)

El punto de partida de la caracterización del producto final es el análisis morfológico. Para esta sección se seleccionaron las dos mezclas más representativas, que aportan una prima idea de la estructura resultante: 0 MAH y 6 MAH. Para este análisis, se seleccionaron diferentes puntos y direcciones de corte y observación, para determinar si existen diferencias significativas en la morfología. El estudio morfológico de los materiales tiene como objetivo evaluar cuatro factores principales que conciernen a la estructura resultante: la influencia del MAH (Ver Figura 4A), la morfología ABS-butadieno-REXPLA (Figura 4B), las consecuencias del revestimiento metálico (Figura 5A) y las diferencias entre el núcleo y las zonas cercanas a las paredes de las placas inyectadas (Figura 5B).

Figura 4. Imágenes de Microscopía electrónica para diferentes secciones de las probetas

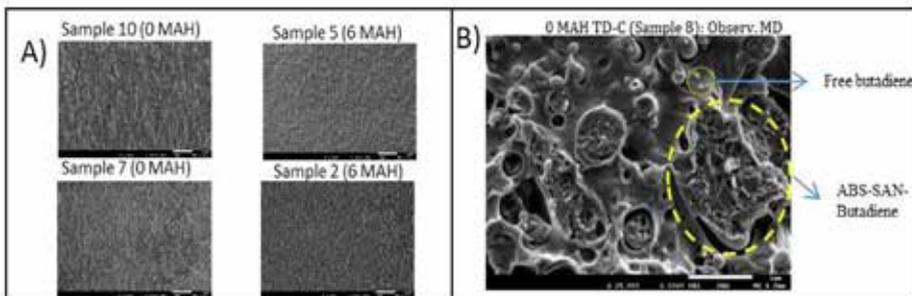
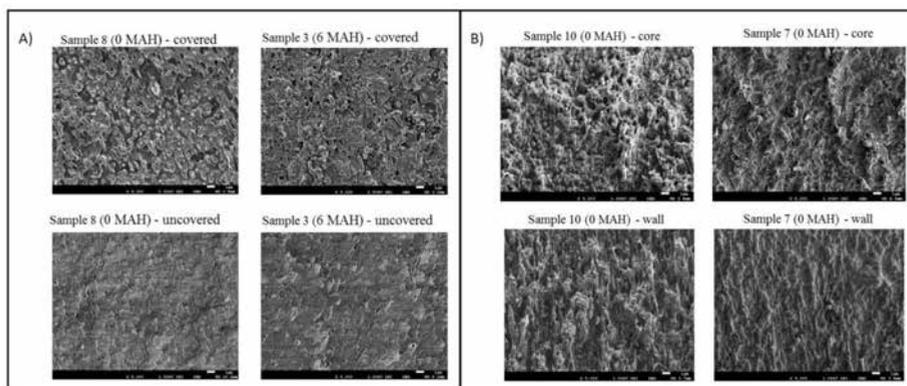


Figura 5. Imágenes de Microscopía electrónica para diferentes secciones de las probetas



Se puede intuir que la adición de ABS-g-MAH parece tener un efecto emulsionante, porque se observa una reducción de la fase discontinua dentro de la matriz en estudio. Cuando se hizo un ampliamente de mayor magnitud (figura 4B), se observaron las dos fases presentes (REXPLA y ABS) y pequeños dominios que pueden ser atribuidos a butadieno libre. Se determinó que el revestimiento ataca las muestras (similar a un ataque químico) y que existe diferencias entre la morfología del núcleo y la de las paredes (hacia la pared la morfología es más “condensada”. A partir de las distintas observaciones, se pudo intuir que las placas presentan una morfología estratificada, con estratos laminares en forma de paralelepípedos, que tienen el lado más largo orientado en la dirección transversal a la de inyección.

Además, estos estratos disminuyen su espesor desde el núcleo hacia las paredes de la placa. Estas características pueden estar inducidas por el modelo de inyección (de tipo fuente), donde el material viene elongado y produce las estructuras visualizadas con el SEM.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los datos de interés en este Test corresponden a un primer ciclo de calentamiento, un ciclo de enfriamiento y a un segundo ciclo de calentamiento. Durante los ciclos de calentamiento, se observa las señales típicas de la temperatura de transición vítrea y de fusión de la matriz REXPLA y la transición vítrea del ABS. Además, para el REXPLA y las mezclas, se desarrolla el fenómeno de la cristalización en frío, que ocurre simultáneamente con la transición vítrea del ABS. A partir de los datos térmicos, de esta prueba se calculó también la cristalinidad de los materiales resultantes. La adición de ABS-g-MAH parece influir en la cristalinidad de la mezcla, disminuyendo el valor (Ver Tabla 3). Para el primer calentamiento, se obtuvo un valor de cristalinidad para el REXPLA menor que para las mezclas, pero en el segundo, la tendencia es al revés.

Tabla 3. Datos de la DSC para el primer y segundo ciclo de calentamiento

First Heating Cycle							
Material	Tg (°C)	Cold crystallization			Melting		Crystallinity (%)
		Tcc-o (°C)	Tcc (°C)	ΔHcc (J/g)	Tm-p (°C)	ΔHm (J/g)	
100 REX	57,3	86,6	101,9	31,8	165,2	42,0	10,9
0 MAH	56,9	85,7	102,3	14,4	163,8	25,9	17,6
3 MAH	60,3	84,6	100,7	12,4	163,3	22,1	15,0
6 MAH	60,7	85,9	101,5	16,1	164,1	24,0	12,2
100 ABS	105,6	-	-	-	-	-	-
Second Heating Cycle							
100 REX	60,3	94,1	105,9	18,8	165,7	40,5	23,3
0 MAH	60,1	108,9	122,5	14,9	161,8	25,0	15,5
3 MAH	59,6	108,7	116,0	13,5	160,5	21,3	12,1
6 MAH	60,1	106,7	119,5	15,2	161,7	24,5	14,2
100 ABS	106,2	-	-	-	-	-	-

Temperatura de Reblandecimiento VICAT (VICAT)

Esta propiedad termomecánica fue medida dos velocidades de calentamiento diferentes, debido a que este parámetro puede influenciar el resultado obtenido. A bajas velocidades, el material tiene más tiempo a disposición para desarrollar las transformaciones en su estructura.

Tabla 4. Temperatura VICAT para las dos velocidades de calentamiento

VICAT 50 °C/h - 10 N		
Materiale	Temperatura (°C)	Desviacion estandard (°C)
100 REX	59,9	1,5
0 MAH	118,4	3,3
3 MAH	122,5	2,2
6 MAH	120,6	0,9
100 ABS	104,9	1,0
VICAT 120 °C/h - 10 N		
100 REX	61,4	1,3
0 MAH	122,9	2,3
3 MAH	125,2	1,7
6 MAH	126,2	3,3
100 ABS	108,6	0,8

Un hecho que resalta es que las mezclas (Ver Tabla 4) poseen un valor VICAT superior a las dos materiales de partida (REXPLA y ABS). Esto es una ventaja termomecánica, pero para evaluar que se cumpla, deben observarse cuidadosamente los valores de velocidad de calentamiento. Otro resultado importante es que la adición de ABS-g-MAH aumenta el valor obtenido de temperatura VICAT para las mezclas.

Temperatura de Deflexión Térmica (HDT)

Mediante esta técnica experimental se analizaron dos tipos de muestras: un primer set que contenía el material a condiciones ambiente y un segundo grupo que fue tratado térmicamente antes de la prueba. Los resultados de este Test indican que la adición de ABSg-MAH aumenta el valor de la temperatura de deflexión bajo carga, al igual que el tratamiento térmico en casa caso. Además, se observó que los valores de las mezclas están en un intervalo dentro de las matrices puras (ABS y REXPLA).

Tabla 5. Temperatura HDT para las dos grupos de muestras

HDT 120 °C/h - 1,8 Mpa (untreated samples)			HDT 120 °C/h - 1,8 Mpa (after thermal treatment)			Increment. de Temp. (°C)
Material	Temp. (°C)	Std. Dev (°C)	Material	Temp. (°C)	Std. Dev (°C)	
100 REX	53,8	1,1	100 REX*	58,3	3,4	4,5
0 MAH	57,6	3,2	0 MAH *	63,1	1,1	5,5
3 MAH	57,0	1,9	-	-	-	-
6 MAH	58,3	2,5	6 MAH *	67,0	2,8	8,6
100 ABS	80,7	1,8	100 ABS **	88,0	0,6	7,3
* recrystallization made in thermoforming press at 90 ° C for 20 min			**oven annealing at 90 ° C for 1 hour			

Test de Flexión a tres puntos

Con los valores obtenidos de este Test se trazó el gráfico de tensión-deformación, se calculó el módulo de flexión para cada material y se ubicó el punto de tensión-deformación máxima. Las mezclas presentan un valor de módulo de flexión entre el REXPLA y el ABS, ubicado más cercano al REXPLA.

Tabla 6. Resultados del Test de Flexión por tres puntos

	Módulo de Flexión		Tensión max		Deformación max	
	E (Mpa)	Std dev. (Mpa)	σ_f max (Mpa)	Std dev. (Mpa)	ϵ_b max (adim)	Std dev. (adim)
100 REX	3800	300	110	4	0,0350	0,001
0 MAH	3520	50	94	4	0,0350	0,001
3 MAH	3500	300	95	4	0,0330	0,001
6 MAH	3600	100	94	3	0,0330	0,001
100 ABS	2730	30	75	2	0,0360	0,001
Media pesada (70 REXPLA/30 ABS)	3479	-	99,5	-	0,0353	-

Se calculó el valor teórico de una mezcla 70 REXPLA/30 ABS (Ver Tabla 6) y el valor coincide con el obtenido experimentalmente para las 3 mezclas. Además la adición de ABS-g-MAH no parece influenciar significativamente el comportamiento mecánico de las mezclas.

CONCLUSIONES

El proceso de modificación reactiva del PLA, a través de la extrusión reactiva fue llevado a cabo bajo las condiciones especificadas, sin grandes inconvenientes, siguiendo el control de las variables propuestos.

El estudio de las imágenes del SEM sugiere que el ABS-g-MAH tiene un efecto emulsificante sobre los materiales obtenidos. La reducción de la fase dispersa indica que existe una interacción entre los grupos de anhídrido maleico y el REXPLA y ABS. Además, las observaciones resaltan la importancia de considerar el modelo de flujo dado durante la inyección, porque condiciona las estructuras resultantes. Para nuestro proceso, el modelo "tipo fuente" genera estratos laminares cuya influencia se extiende hasta la medida de ciertos parámetros como, por ejemplo, los valores VICAT y HDT, porque cada uno se relaciona con diferentes zonas de las probetas (que tienen una estructura diferente).

El estudio térmico analítico de los materiales, a través de la técnica del DSC y el DMTA, aportó información valiosa sobre las transformaciones que ocurren dentro del material cuando se varía la temperatura. Las condiciones de inyección influyen la cristalinidad obtenida (sobre todo en el caso del REXPLA) y el efecto emulsificante del ABS-g-MAH también se aprecia porque al añadir MAH disminuye la cristalinidad (indicando que las cadenas son más grandes, con más interacciones y por ello que se alcanza una estructura menos cristalina). El test VICAT indica que las mezclas presentan una ventaja termomecánica respecto al REXPLA y al ABS, debido al fenómeno de cristalización en frío, que se desarrolla para estos materiales y aporta mayor resistencia. Con respecto a la prueba HDT, las condiciones de trabajo no permiten que se desarrolle el fenómeno antes mencionado, pero se tiene que el ABS-g-MAH mejora los valores de HDT al igual que lo hace la aplicación de un tratamiento térmico previo a las muestras.

Por último, el comportamiento mecánico de los materiales bajo flexión indica que las mezclas poseen un buen desempeño, coincidiendo con lo que se espera teóricamente. Además, el módulo de flexión de las mezclas es superior al ABS, por lo que supondrían una ventaja mecánica de estos compuestos.

Bibliografía

- A. Jiménez, M. Peltzer, and R. Ruseckaite, Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications. Royal Society of Chemistry, 2014.
- L.-Prog. Polym. Sci., vol. 33, no. 8, pp. 820 852, 2008.
- tafor 2014 Ingeo TM Ind. Biotechnol., vol. 11, no. 3, pp. 167 180, 2015.
- H. T. RAFAEL AURAS, LOONG-TAK LIM, SUSAN E. M. SELKE, Ed., POLY(LACTIC ACID) Synthesis, Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Application. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O. O. Santana, and M. L. MasPOCH, Polym. Degrad. Stab., vol. 95, no. 2, pp. 116 125, 2010.
- F. Carrasco, J. Cailloux, P. E. Sánchez-Jiménez, and M. L. MasPOCH, Polym. Degrad. Stab., vol. 104, no. 1, pp. 40 49, 2014.
- J. Cailloux, O. O. Santana, E. Franco-Urquiza, J. J. Bou, F. Carrasco, J. Gámez-Express Polym. Lett., vol. 7, no. 3, pp. 304 318, 2012.
- R. Rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive Polym. Degrad. Stab., vol. 97, no. 10, pp. 1898 1914, 2012.
- S. W. Hwang, S. B. Lee, C. K. Lee, J. Y. Lee, J. K. Shim, S. E. M. Selke, H. Soto- Valdez, L. Matuana, M. Rubino, and R. Aur poly(L- Polym. Test., vol. 31, no. 2, pp. 333 344, 2012. [11] montmorillonite intercalant and anhydride maleic grafting on polylactic acid Appl. Clay Sci., vol. 107, pp. 62 69, 2015.

