



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Efecto del acabado superficial en la  
adhesión del poli(ácido láctico) sobre  
papel**

**TESIS**

Que para obtener el título de  
**Ingeniero Mecánico**

**P R E S E N T A**

Omar González Hernández

**DIRECTORA DE TESIS**

Dra. Magdalena Trujillo Barragán



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2019

## **Agradecimientos**

A la Dra. Magdalena Trujillo Barragán por su tutela y por ser una excelente maestra en mi formación como ingeniero.

Al M. en C. José Guadalupe Bañuelos Muñetón, por su ayuda al analizar las muestras en el microscopio de fuerza atómica en el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, UNAM.

A la Ing. Karla Eriseth Reyes Morales, por su ayuda en la realización de las pruebas de calorimetría diferencial de barrido en el Instituto de Investigación de Materiales.

Al Dr. Omar Novelo Peralta, por la ayuda y asesoría al realizar el recubrimiento de las muestras para su análisis en SEM en el Instituto de Investigación de Materiales.

Al M. en C. Jorge Luis Romero Hernández, por su ayuda con el microscopio electrónico de barrido al momento de analizar las muestras.

Al M. en C. Eliezer Hernández Mecinas, por su ayuda al realizar las pruebas de pelado del material bicapa en el Instituto de Investigación de Materiales.

Al Dr. Arturo Barba Pingarrón, por su asesoría y apoyo a lo largo de la realización de este trabajo.

Al Dr. Alfredo Maciel Cerda, por su asesoría y apoyo a lo largo de la realización de este trabajo.

A Rafael, Neill, Roberto, Sergio, y al laboratorio de procesamiento de plásticos, por apoyarme en la realización de este trabajo.

## **Dedicatoria**

Gracias a mis padres, Alberto y Rosa, a mi abuela María y a mi hermano Carlos, por confiar y creer en mis expectativas, por los consejos, valores y principios que nos han inculcado. Sin su ayuda no estaría en el lugar en donde estoy.

A mis mejores amigos Cos, Ponce y Axel por ser aquellas personas que me acompañaron muy de cerca a lo largo de toda mi formación de ingeniero, por aconsejarme, regañarme, hacer reír pero sobre todo brindarme su amistad.

A mi padrino Salvador y a mi padre Alberto, por servir como inspiración y fungir como modelos a seguir.

A mis tíos Toño, David y Marco, por creer en mí y apoyarme en cada momento de mi carrera.

## Índice

Objetivos .....	6
Hipótesis .....	6
Introducción .....	7
I. Proceso de extrusión de películas de plástico .....	10
Línea de extrusión de películas de plástico en el Laboratorio de Procesamiento de Plástico.....	14
Problemas y soluciones durante el proceso de extrusión .....	18
II. La adhesión en materiales poliméricos .....	21
Teoría de adhesión.....	21
Parámetros que influyen en la adhesión de un polímero con otro material .....	25
III. Análisis superficial de polímeros .....	27
Métodos de caracterización.....	27
Microscopía electrónica de barrido, SEM.....	27
Microscopía de fuerza atómica, AFM.....	29
Calorimetría diferencial de barrido, DSC.....	31
IV. Pruebas mecánicas para materiales multicapa.....	33
V. Método experimental.....	35
Materiales.....	36
Manufactura de las películas de PLA.....	37
Preparación de las películas de PLA para su caracterización .....	38
Microscopía Electrónica de barrido (SEM).....	39
Medición de la rugosidad de las muestras por microscopía de fuerza atómica (AFM).....	39
Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	40
Obtención del material PLA-Papel .....	41

Pruebas de pelado.....	43
VI. Resultados.....	45
Proceso de extrusión de películas de PLA .....	45
Resultado de la caracterización de los materiales .....	50
SEM .....	50
Microscopía de fuerza atómica.....	54
Calorimetría Diferencial de Barrido .....	57
Obtención del material bicapa .....	63
Pruebas mecánicas al material PLA-Papel.....	68
VII. Análisis de resultados .....	73
VIII. Conclusiones .....	79
Bibliografía .....	81
Índice de imágenes .....	84
Índice de gráficas .....	85
Anexo 1 Imágenes SEM.....	86
Muestras de 40µm .....	86
Muestras de 60µm .....	88
Anexo 2 Imágenes AFM.....	90
Muestras 40µm .....	90
Barrido 60µm*60µm .....	90
Barrido 120µm*120µm.....	91
Muestras 60µm .....	92
Barrido 60µm*60µm .....	92
Barrido 120µm*120µm.....	93
Muestras 80µm .....	94

Barrido 60µm*60µm .....	94
Barrido 120µm*120µm .....	95
Anexo 3 Sensor de fuerza.....	96
Anexo 4 Hoja de datos del PLA Ingeo 2003D .....	99

## Objetivos

Determinar el efecto del acabado superficial de una película extruida de poli(ácido láctico), PLA, enfriada con aire en la adhesión por anclaje mecánico sobre una lámina de papel cuché.

Para lograr este propósito, los objetivos particulares del trabajo son los siguientes:

- Obtener los parámetros del proceso de extrusión de películas de PLA.
- Medir la rugosidad y analizar la topografía del PLA después de pasar por un jalador de películas plásticas para determinar las condiciones de adherencia, así como la cristalinidad del material, antes y después de ser procesado.
- Caracterizar la película de PLA mediante las técnicas de microscopía de fuerza atómica (SEM por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido (AFM por sus siglas en inglés) y calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés).
- Determinar qué equipo es mejor para hacer el material bicapa, si la plastificadora en caliente o el mismo jalador de películas plásticas mientras se extruyen las películas.

## Hipótesis

La prueba DSC indicará como el porcentaje de cristalinidad del PLA disminuye al ser procesado. Las imágenes SEM y AFM ayudarán a visualizar la topografía de la superficie de las películas. El análisis por AFM servirá para calcular la rugosidad del material.

El porcentaje de cristalinidad bajará al pasar por los rodillos enfriadores del jalador de películas. Lo que promoverá la adhesión del PLA con el papel. El uso del jalador de películas plásticas será útil solamente para obtener un grosor específico de las películas y no para hacer el material bicapa PLA-PAPEL.

## Introducción

En el actual mercado competitivo, los fabricantes de productos y paquetes están bajo una presión creciente para satisfacer demandas variadas, y a menudo conflictivas, como reducir los costos, mejorar el rendimiento y mejorar los atributos ambientales. Dentro de este campo el material que un fabricante elige en sus productos y paquetes puede afectar su capacidad para seguir siendo competitivo. (American Plastics Council, 1996).

Las láminas y películas termoplásticas se producen en numerosos procesos, el más importante es el basado en el proceso de extrusión. El término película se refiere a espesores por debajo de 0.5 mm. Las películas delgadas se usan para material de empaque; las aplicaciones de películas más gruesas incluyen cubiertas y revestimientos, por ejemplo, cubiertas para piscinas y revestimientos para canales de irrigación.

En el proceso de extrusión de película, el polímero fundido pasa a través de un sistema de cabezal plano para adoptar la forma de película plana delgada. A la salida del cabezal, la película fundida es enfriada rápidamente en una unidad de enfriamiento, los bordes son refilados y finalmente es embobinada. (Anónimo, 2012). La película de plástico de PLA, por ejemplo, en muchos casos ha permitido a los fabricantes cumplir con las demandas para conservar alimentos principalmente.

El poli(ácido láctico) es un polímero biodegradable con gran potencial en la industria del empaquetamiento. Generalmente, el monómero del PLA, ácido láctico, se obtiene de la fermentación de la dextrosa por bacterias; la dextrosa es un derivado de la planta del almidón. Este polímero es ideal para sustituir a los materiales derivados del petróleo por su fabricación a partir de recursos renovables. Recientemente, el estudio del PLA ha crecido considerablemente, con nuevas formas de fabricación y aplicaciones. (Sin, Rahmat, & Rahman, 2012).



El poli(ácido láctico) es uno de los polímeros biodegradables que más se fabrican en el mundo, este material representa una vasta porción en el mercado debido a los grandes avances tecnológicos relacionados a la producción en masa. Industrias como NatureWorks contribuyen a la expansión de la producción del poliácido láctico a lo largo del mundo. En los siguientes años se estima que la producción del PLA supere a la producción de otros polímeros biodegradables. (Sin et al., 2012).

Las películas delgadas de múltiples capas son utilizadas en diversas áreas de la industria como el embalaje, la impresión electrónica, el cuidado de salud o la medicina. Este interés es en gran medida impulsado por la posibilidad de obtener una combinación de dos o más características específicas tales como: propiedades térmicas, eléctricas o mecánicas, incluso resistencia a la corrosión en un solo material multicapa. (Guillory, Deschaines, & Henson, 2009). Otra ventaja de trabajar con el PLA es que, al ser combinado con materiales derivados directamente del almidón, las propiedades de resistencia a la humedad aumentan considerablemente.

EL material bicapa PLA-PAPEL ya ha sido estudiado en previos trabajos de investigación desarrollados en la Facultad de Ingeniería de la UNAM. A continuación, se listan los trabajos que han contribuido a la manufactura del material bicapa PLA-PAPEL:

- Análisis e implementación del proceso de fabricación para una película biodegradable empleada en empaques multicapa: en este trabajo se diseñó el dado de cola de pescado específicamente para extruir PLA. También se planteó el proceso de enfriamiento de películas por aire y el arrastre de las películas con un carro de arrastre de perfil circular. (Vargas, 2015).
- Desarrollo de una película de celulosa y polímeros compostables para la elaboración de un empaque biodegradable: consistió en el desarrollo de una película bicapa elaborada a partir de polímeros biodegradables, así como la caracterización del material biodegradable. (Morales Moctezuma, 2014)
- Estudio de la biodegradabilidad de un material bicapa: Se determinó un perfil de temperaturas óptimo para la extrusión del material, y se determinó que el

material bicapa con mejores propiedades mecánicas y de biodegradación es aquel que tiene una película de PLA con 90 $\mu$ m de espesor. La fuerza de adhesión máxima de este material es de 1.15[N] y en 32 días fue el material que tuvo mayor porcentaje de degradación. (Rivera, 2017).

- Molino enfriador de películas: Se diseñó y manufacturó un equipo que permitió un jalado más eficiente de las películas de PLA. Con el jalador se puede controlar también el grosor de las películas y un segundo enfriamiento de las películas ya que a los rodillos jaladores se les puede modificar su temperatura inicial. De esta forma, en el proceso de extrusión de película plana, se evita usar el carro de arrastre para perfil circular.

En el capítulo uno se describe el proceso que suele usarse para la extrusión de películas de plástico. En consecuencia, se muestran los equipos del laboratorio de procesamiento de plásticos de la Facultad de Ingeniería de la UNAM que se utilizaron para realizar el proceso de extrusión de la película de PLA. Por último, se dedica una sección en este capítulo a describir los problemas, causas y soluciones más comunes que llegan a suceder en este proceso.

Se resaltan, en el capítulo dos, los diferentes mecanismos de adhesión existentes, como la adhesión mecánica y sellado térmico, se define la adhesión y la importancia del acabado superficial de un material cuando se adhiere con otro. En el capítulo tres se exponen los diferentes métodos de análisis superficial que se realizaron para caracterizar el PLA, los cuales son: microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y calorimetría diferencial de barrido. En el capítulo cuatro se expone la norma que se utiliza para realizar las pruebas de pelado.

El método experimental se desarrolla en el capítulo cinco, se describe el proceso para la fabricación de la película de PLA, la fabricación del material bicapa PLA-PAPEL y la preparación de las muestras para su análisis superficial. En el capítulo 6 se expondrán los resultados de los ensayos realizados.

Finalmente, en los capítulos siete y ocho, se encuentran los análisis de resultados y las conclusiones, respectivamente.

## I. Proceso de extrusión de películas de plástico

La extrusión es un proceso de conformado en continuo en el cual un polímero en estado fundido es forzado a pasar con presión a través de un orificio de salida que le da la forma deseada al polímero.

Durante el proceso se llevan a cabo seis funciones diferentes; transportar el polímero sólido, fundirlo, impulsarlo, homogenizarlo, desgasificar el flujo y conformarlo.

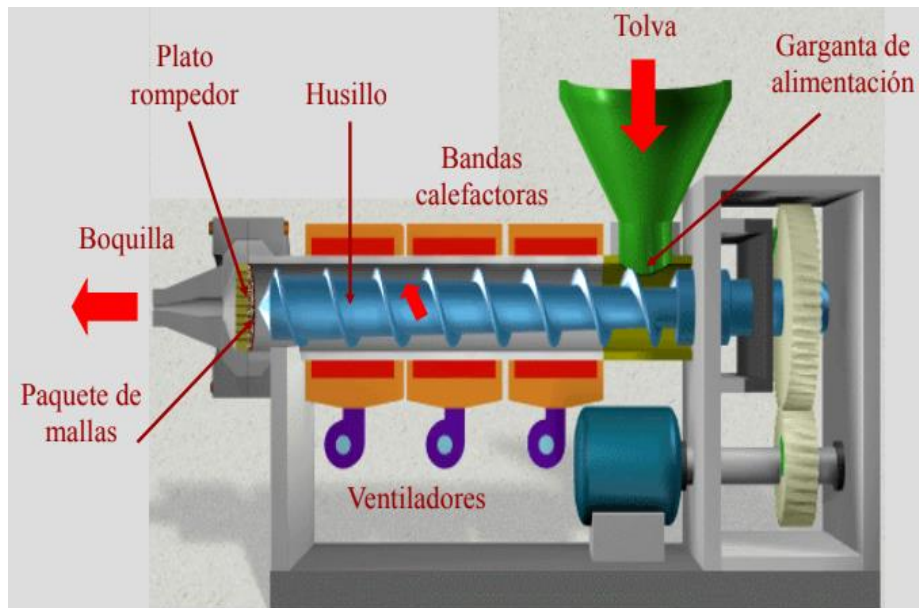


Ilustración 1. Partes de una extrusora de plástico. (Rauwendaal Extrusion Engineering, n.d.)

Con base en la ilustración 1, el proceso inicia con el material virgen depositado en la tolva y éste es transportado de la garganta de alimentación al interior de la camisa debido al movimiento del husillo. El husillo es tornillo de sección variable cuyos filetes tienen forma helicoidal.

El husillo se divide en diferentes zonas donde el material es procesado. La primera zona es la zona de alimentación, aquí es donde el material virgen se precalienta, se compacta y se transporta a la zona de compresión. En la zona de compresión se plastifica el material teniendo ahora un fluido viscoso y homogéneo.

Por último, en la zona de dosificación, el material se comprime para suministrarlo hacia la boquilla del equipo; a la salida del husillo se garantiza la homogeneidad del material extruido. Existe también el plato rompedor cuya función es cambiar el tipo de flujo del material de helicoidal a lineal. Los paquetes de mallas funcionan como filtro de impurezas y promueven el mezclado del fluido.

Las películas son formadas por el dado plano. El polímero fundido en forma de película sale directamente de un dado plano hacia un par de rodillos de enfriamiento que giran a altas velocidades donde se deposita la película. En menos de una vuelta el rodillo frío debe solidificar a la película mientras reduce el grosor de ésta.

En la siguiente figura se presenta una línea de extrusión de películas convencional compuesta del dado plano, una serie de rodillos enfriadores, un centro de tratamiento, la zona de cortadores y el carrete. El hecho de que la película entre en contacto con el rodillo casi inmediatamente después de que ésta sale del dado ayuda a que el enfriamiento de la película sea uniforme y el espesor sea controlado. Tener una línea de proceso como la de la ilustración 2, ayuda a que el brillo, la claridad, el espesor y la tasa de producción sean de mejor calidad. (Wagner et al., 2014a).

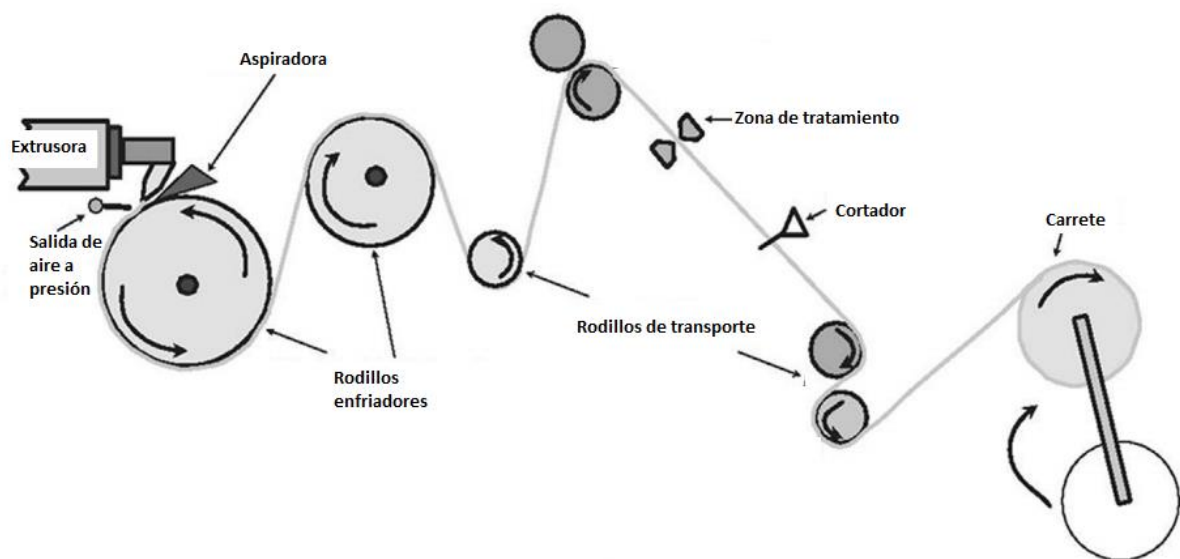
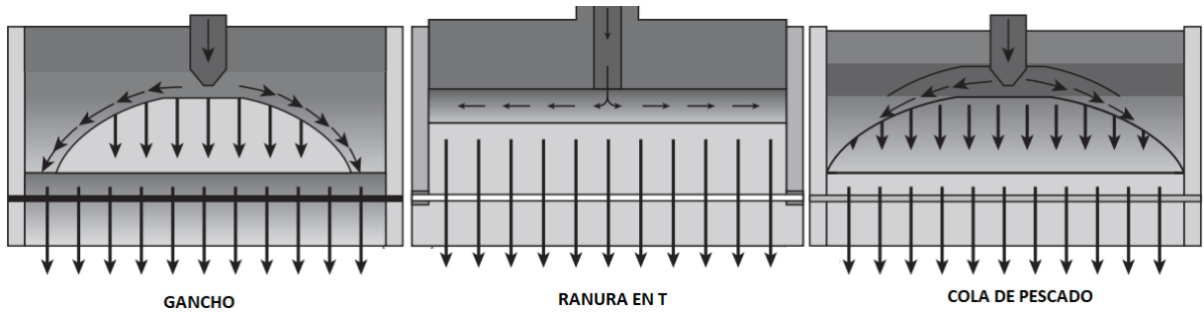


Ilustración 2. Línea de proceso de extrusión de películas convencional (Wagner et al., 2014a)

En la entrada del dado, el polímero fundido debe distribuirse en todo lo ancho. Esto para proporcionar un espesor uniforme a la salida del dado. Un diseño adecuado del flujo del polímero, y de la apertura del dado, benefician al espesor de la película en la dirección de salida y transversalmente. Existen 3 diseños de dado que son: Gancho, ranura T y cola de pescado, mostrados en la ilustración 3.



*Ilustración 3. Tipos de dados para películas (Wagner et al., 2014a)*

El diseño de estos dados en sus inicios fue limitado por su capacidad de ser fabricados en una fresadora que solo podía cortar en línea recta. Con ayuda de la máquina de control numérico, el diseño se refinó y el dado de cola de pescado se convirtió en el tipo más usado en líneas de producción pequeñas y en laboratorios. (Wagner et al., 2014a).

Cuando la película sale del dado es jalada por el rodillo de enfriamiento moviéndose a mayor velocidad que el polímero a la salida del dado. Como resultado del aumento de velocidad, la película se ve sometida a varias fuerzas que provocan una reducción del ancho y del espesor de la película.

Para producir películas con buen brillo y claridad, los rodillos de enfriamiento deben tener una superficie altamente pulida. La implementación de varios rodillos de enfriamiento con un buen acabado superficial y con una refrigeración adecuada, es altamente recomendable. La temperatura de los rodillos de enfriamiento debe ajustarse aproximadamente a 5.5°C por debajo de la temperatura en que la película se pega a los rodillos, se pueden admitir tolerancias de 2°C, esta temperatura es calculada experimentalmente.

Otra opción para enfriar las películas es con un baño de agua. Dentro del contenedor de agua existe una guía con un acabado superficial muy liso que ayuda a uniformizar el acabado superficial de la película. El agua del contenedor siempre se encuentra en movimiento para eliminar el calor. El rango de temperatura del agua debe ser aproximadamente de 21°C a 66°C; este proceso tiene la desventaja de que se pierde claridad y brillo en la película. (Wagner et al., 2014a)

Existe la opción de enfriar la película con aire antes de que llegue al primer par de rodillos enfriadores. Las salidas de aire se ubican justo después de la salida del dado. La presión del aire puede ir de 3.8bar a 4.9bar para que el flujo de aire no rompa o deforme la película. Se busca que el aire provoque un descenso inmediato en la temperatura de salida de la película en un rango de 40°C a 60°C. Después de que la película pasa por el flujo de aire y entra a los rodillos enfriadores la temperatura de las películas desciende en un rango de 80°C a 120°C. (Patente en trámite 2016-015023, 2016).

Este proceso evita la cristalización de la película de plástico y se logra una superficie amorfa, con ello la película de plástico mantiene la capacidad de adherirse mecánicamente.

La zona de tratamiento no es esencial en todos los procesos y su uso depende de la aplicación final de la película. En el caso de que se requiera imprimir un diseño a la película, decorar, recubrir o adherir a otros materiales, se necesita la zona de tratamiento en la línea de extrusión.

Después de que la película pasó por los rodillos de enfriamiento o por la zona de tratamiento, según sea el caso, los bordes de la película son cortados para llegar al ancho deseado. El ancho de la película a lo largo del proceso se reduce por el movimiento y las fuerzas a las que está sometido, como se muestra en la ilustración 4. Siempre se busca cortar el mínimo necesario generalmente mediante cuchillas cuyo filo está orientado en sentido opuesto al movimiento de la película a ser cortada. Todo el material cortado se puede reciclar o vender. Por último, la película es enrollada en un carrete que gira a alta velocidad para ser almacenada o transportada. (Wagner et al., 2014a).

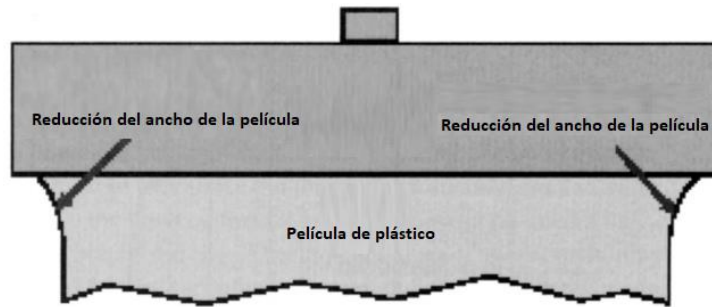


Ilustración 4. Reducción del ancho de la película (Wagner et al., 2014a)

## Línea de extrusión de películas de plástico en el Laboratorio de Procesamiento de Plástico

En el siguiente apartado se mostrará la línea de producción de películas con la que cuenta el Laboratorio de Procesamiento de Plásticos (LPP), de la Facultad de Ingeniería de la UNAM. Se agregó una descripción de cada parte que conforma la línea de extrusión:



Ilustración 5. Máquina extrusora (izquierda) Jalador de películas de plástico (derecha)<sup>1</sup>

<sup>1</sup> [Las ilustraciones 5 a 11 son Fotografías de Sofía Saldívar]. (CDMX. 2019). Laboratorio de Procesamiento de Plásticos, Facultad de Ingeniería, UNAM

La extrusora en el LPP es de la marca VULCANO; tiene una capacidad de extrusión de 30kg/h de polietileno de alta densidad, la velocidad de giro del equipo se puede variar con la ayuda de un motor de corriente alterna trifásico controlado por un variador de frecuencia. El husillo que se utiliza es para procesar polietileno y sus características principales son:

- Longitud: 104.3cm.
- Diámetro: 4.97cm.
- Ángulo de las hélices: 17°
- Relación L/D: 21:1.



*Ilustración 7. Tolva*

Tolva: Lugar destinado al depósito y canalización de los gránulos de polímeros o pellets al barril. Debajo de la tolva se encuentra la garganta de alimentación, que es la zona donde los pellets caen al husillo.



*Ilustración 6. Vista de la camisa de la extrusora, donde se puede ver las resistencias de tipo banda*

Camisa o cámara: Dentro de este elemento se encuentra el husillo, que es un largo tornillo con filete helicoidal alrededor suyo. Para calentar la camisa y fundir los gránulos, la camisa está rodeada de una serie de resistencias eléctricas de tipo banda.





*Ilustración 8. Dado plano*

Dado plano: Encargado de darle forma de película plana al flujo helicoidal proveniente del extrusor.



*Ilustración 9. Unidad de control*

Unidad de control: en la ilustración 9 se observa que se puede controlar la temperatura en las diferentes zonas del husillo. La temperatura es registrada a través de los diversos termopares conectados a las resistencias eléctricas.

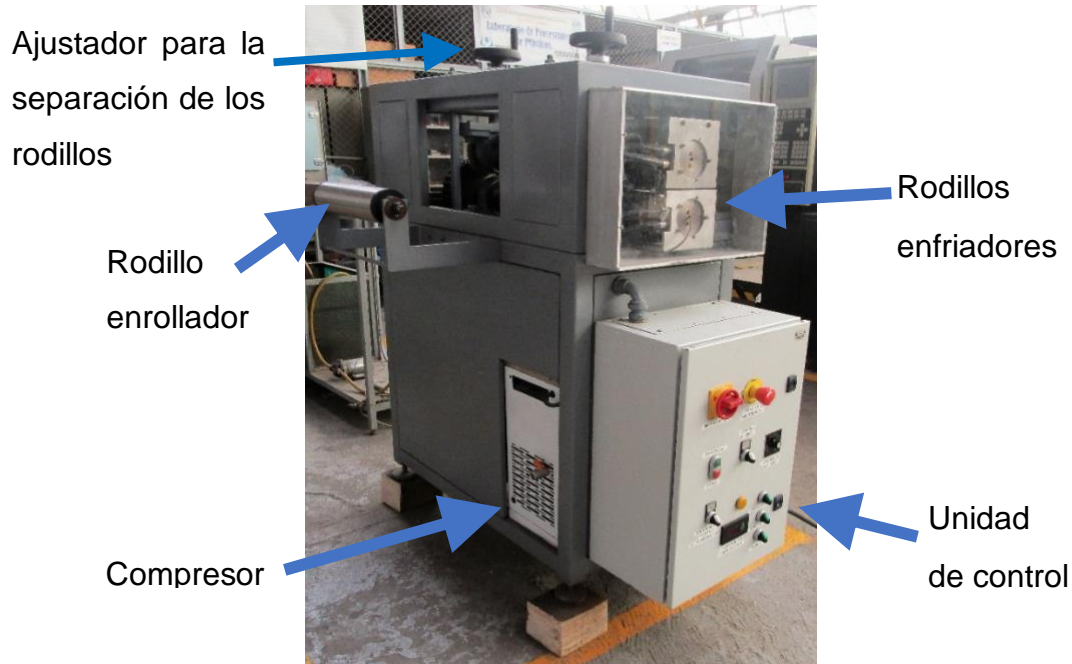
Debajo del control de temperaturas se encuentra el encendido y apagado del motor, y a la derecha el potenciómetro que controla la velocidad de este.



*Ilustración 10. Variador de frecuencias*

Variador de frecuencias: Proporciona al usuario la oportunidad de controlar el sentido de giro del husillo y también de controlar la velocidad de éste con ayuda del ya mencionado potenciómetro.

Jalador de películas de plástico: Es un equipo periférico con base en un sistema de rodillos que sirve para estirar la película y controlar su espesor. En la ilustración 11 se encuentra una vista general del equipo.



*Ilustración 11. Jalador de películas de plástico*

Para establecer la altura de los rodillos se utiliza el ajustador en ambos extremos del rodillo superior. En el ajustador se encuentran diferentes marcas que deben coincidir para que la altura sea la misma a lo largo del rodillo.

Una vez ajustada la altura de los rodillos se enciende el equipo y seguido el sistema de calentamiento de los rodillos, este sistema implica encender la bomba del equipo, la resistencia de los rodillos y el compresor. Todos los controles mencionados anteriormente se encuentran en la unidad de control. Para accionar los rodillos enfriadores se necesita encender el control de los rodillos y seleccionar el sentido de giro, ubicados en la unidad de control. La velocidad de los rodillos se puede modificar en la unidad de control. El compresor se utiliza para regular la temperatura de los rodillos enfriadores. Por otro lado, el enrollador tiene la función de recoger la película que se está extruyendo.

## Problemas y soluciones durante el proceso de extrusión

Una película de plástico extruida con buena calidad en un dado plano como el mostrado con anterioridad, debe contener las siguientes características:

- Durante el proceso de extrusión, el material debe salir de manera constante.
- Obtener una película de color transparente y sin imperfecciones como arrugas, manchas o coloraciones amarillentas.
- La película debe brillar al exponerse a contraluz.
- Grosor uniforme.

Es posible que, durante la obtención de las películas, no se cuente con las características mencionadas, por eso se muestra una lista de problemas con su posible causa y solución, que suelen ocurrir en el proceso de creación de las películas. (Wagner et al., 2014b).

- **Problema 1:** La masa fundida cae muy fácilmente y de forma no uniforme a la salida del dado.
  - Causa 1: Existen variaciones en el flujo del polímero a la salida del dado.
    - Soluciones: Ajustar las temperaturas en las zonas alimentación y compresión, revisar el material y su movimiento en la zona de alimentación, este debe de ser constante.
  - Causa 2: Agentes contaminantes en el dado.
    - Soluciones: Limpiar cuidadosamente la ranura del dado, revisar por dentro el dado si no tiene basura que impida el flujo del polímero fundido.
  - Causa 3: La temperatura de la masa es muy baja
    - Solución: Incrementar la temperatura del polímero fundido en las últimas dos zonas (dosificación y dado).

- **Problema 2:** Variación en el grosor de la película.
  - Causa 1: La abertura del dado está mal alineada.
    - Soluciones: Ajustar el cierre del dado, ajustar la altura del primer rollo enfriador a la misma altura que la apertura del dado. Asegurar la limpieza del dado. Regular el flujo de aire de enfriamiento, de modo que éste sea constante e impacte a toda la película.
  - Causa 2: Inconsistencias en la alimentación de material a la extrusora.
    - Soluciones: Mantener a la extrusora con un nivel constante de material en la tolva. Mantener el flujo constante del polímero a lo largo del husillo.
  - Causa 3: Variaciones en la viscosidad del material.
    - Solución: Ajustar todo el perfil de temperaturas desde la zona de alimentación al dado.
- **Problema 3:** Líneas no deseadas, ralladuras o manchas
  - Causa 1: Líneas en la dirección de salida del material generadas por contaminantes en el dado.
    - Soluciones: Limpieza del dado para quitar los contaminantes, pulir el dado.
  - Causa 2: Manchas negras.
    - Soluciones: Limpiar el dado, purgar el equipo, disminuir la temperatura de la masa debido a que el material se está degradando.
  - Causa 3: Contaminación del material.
    - Solución: Limpiar el material y la tolva.
- **Problema 4:** Arrugas en la película.
  - Causa 1: El enrollado de la película es muy rápido.
    - Solución: Sincronizar las velocidades de todos los rodillos en la línea de extrusión y disminuir dicha velocidad.

- Causa 2: Cambios en el flujo del polímero en la salida del dado.
  - Soluciones: La salida del dado y el primer rodillo no están bien alineados. Revisar el perfil de temperaturas debido a cambios en la viscosidad del material.
- Causa 3: Temperaturas desviadas en los rodillos.
  - Solución: Uniformizar las temperaturas de superficie de todos los rodillos de enfriamiento, asegurándose de que el control del equipo esté calibrado.

## II. La adhesión en materiales poliméricos

Al abordar el tema de la adhesión en polímeros, el principal reto es entender las propiedades de los materiales que pueden iniciar el desarrollo de la fuerza de adhesión. En general es complicado generar una fuerte adhesión con materiales poliméricos, las principales razones son que la mayoría de los plásticos tienen superficies inertes y no porosas con poca energía superficial. Se pueden hacer tratamientos a la superficie para promover la adhesión entre el plástico y el adhesivo que en general es un líquido. Si no se necesita un adhesivo para unir dos superficies; los tratamientos de sellado en frío y sellado en caliente son una opción viable pero la fuerza de adhesión se ve disminuida. En los siguientes apartados se describen los diferentes mecanismos de adhesión, así como las características principales que un polímero debe tener para una buena adhesión con otro material.

### Teoría de adhesión

La adhesión se define como la atracción molecular ejercida entre las superficies de cuerpos en contacto o la atracción molecular en la interface. En un sistema de materiales adheridos existen dos componentes: el adhesivo que es el material agregado para producir la adhesión y el sustrato o adherente que es el material al que se le aplica el adhesivo para producir la adhesión. La descripción gráfica de estos materiales se observa en la ilustración 12. La zona donde ambos materiales están en contacto se le conoce como interfaz. Cabe resaltar que la fuerza máxima de unión del adhesivo al sustrato se le conoce como fuerza de adhesión y la fuerza interna del adhesivo se le conoce como cohesión. (Wake, 1978).



Ilustración 12. Esquema gráfico de los elementos presentes en la adhesión (Allen, 2005)

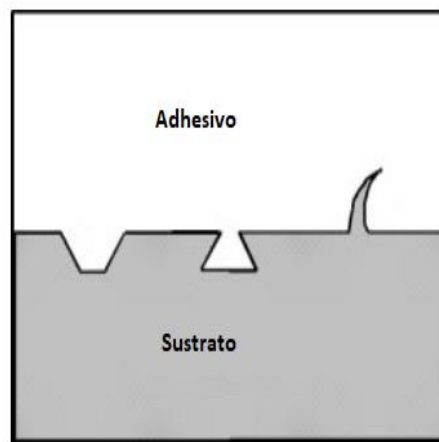
El uso de adhesivos presenta ciertas ventajas sobre los diversos métodos de unión de materiales, por ejemplo:

- Distribución uniforme de tensiones.
- No se produce distorsión del sustrato.
- Permiten la unión económica de distintos materiales.
- Uniones selladas y aislamiento.

La adhesión es un tema multidisciplinario, ya que abarca temas de química superficial, física y química de polímeros, análisis de esfuerzos y deformaciones, reología, análisis de fracturas, y muchas otras disciplinas. El objetivo del estudio de la adhesión es identificar un mecanismo adecuado que ayude a comprender este parámetro. (Awaja, Gilbert, Kelly, Fox, & Pigram, 2009).

La literatura relacionada con la adhesión contiene estudios de diferentes mecanismos que son el acoplamiento mecánico, la unión molecular, la adhesión electrostática, la adhesión por difusión y por enlace químico. (Allen, 2005).

En la ilustración 13 se muestra el acoplamiento mecánico que se basa en la inserción del adhesivo en la superficie del sustrato. La adhesión ocurre por la penetración de los adhesivos en las cavidades, poros y otras irregularidades superficiales del sustrato. (Awaja et al., 2009).



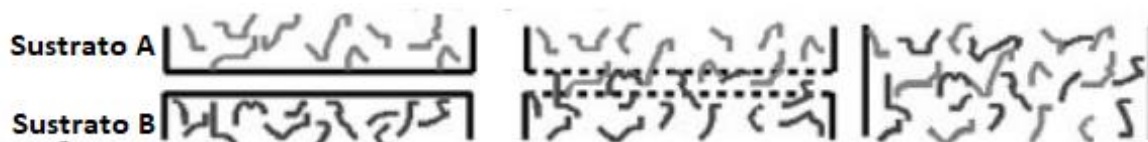
*Ilustración 13. Descripción gráfica del acoplamiento mecánico (Van Der Leeden & Frens, 2002)*

La unión molecular es el mecanismo aceptado cuando se trata de explicar la adhesión entre dos superficies muy cercanas. Se debe a que este mecanismo involucra fuerzas intermoleculares, fuerzas de Van der Waals e interacciones químicas; así como también describe la fuerza en las uniones adhesivas. (Awaja et al., 2009).

Cómo se mencionó, es aceptado el método de adhesión por difusión si la distancia entre las superficies es corta, pero la desventaja es que la fuerza de adhesión no llega a ser perfecta debido a la presencia de burbujas de aire o defectos superficiales.

La teoría de adhesión electrostática indica que el fenómeno se produce debido a los efectos electrostáticos entre el adhesivo y el sustrato. Una transferencia de electrones tiene lugar entre las dos zonas y se adhieren como resultado de una estructura de banda electrónica. Las fuerzas electrostáticas en forma de doble capa eléctrica se forman en la interfaz del adhesivo y del sustrato. (Allen, 2005).

La adhesión por difusión, ilustración 14, ocurre cuando las moléculas de los materiales tienen facilidad de movimiento y son solubles entre ellos. Esto es efectivo cuando las cadenas de un polímero se difunden en otro material. Cuando los gránulos del polímero presionan y se calientan, los átomos se difunden de una partícula a la siguiente. Este fenómeno solo ocurrirá si la temperatura del polímero se encuentra por arriba de la temperatura de transición vítrea y las superficies son compatibles químicamente. Generalmente solo es aplicable en la unión de polímeros similares al caucho cuando el adhesivo es un termoplástico. (Van Der Leeden & Frens, 2002).



*Ilustración 14. Funcionamiento del mecanismo de adhesión por difusión (Van Der Leeden & Frens, 2002)*



En el mecanismo de adhesión química los enlaces de hidrógeno, covalentes o iónicos formados entre el adhesivo y los sustratos son más fuertes que, por ejemplo, las fuerzas de adhesión usando anclaje mecánico. En general, existen 4 tipos de interacciones que tienen lugar durante el proceso químico y son: enlaces covalentes, enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals e interacciones base-ácida. La naturaleza exacta de las interacciones en la interface dependerá de la composición química de la interface.

Cuando no se requiere usar un adhesivo para unir dos superficies, se usan métodos de sellado, como adhesivos químicos, soldadura ultrasónica, sellado por calor, soldadura de aire caliente, entre otros. El sellado por calor es la técnica más utilizada de las mencionadas anteriormente. Un requisito crítico de esta técnica es que el sellado debe resistir las cargas a las que estará sometido, en consecuencia, la integridad mecánica del sellado térmico es un requisito básico al usar este método.

Esta técnica funciona al fusionar los polímeros entre si a través de la aplicación de calor y presión. La presión inicial ayuda a poner en contacto a los materiales y la adhesión sucede al ser suministrado calor. A medida que las superficies en contacto empiezan a fundirse, el contacto entre ellas empieza a suceder. Al darles suficiente tiempo, las moléculas de los polímeros empiezan a difundir a través de la interfase y formando enmarañamientos que aumentan la fuerza de la adhesión. (Description, 2009).

El sellado térmico, ilustración 15, constante es una de las técnicas más usadas en el sellado por calor. En este proceso, una barra de tipo mandíbula se calienta a la temperatura requerida, que una vez alcanzada se mantiene constante. Las mandíbulas se cierran para unir a las dos películas.

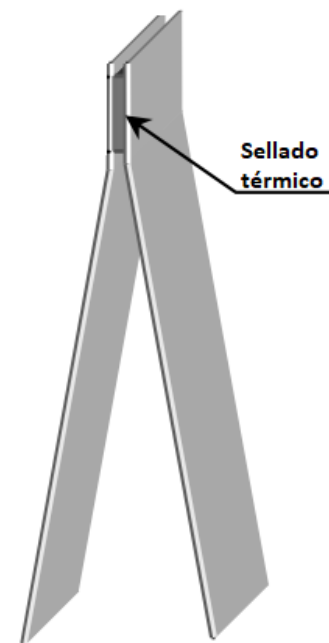


Ilustración 15. Representación gráfica del sellado térmico

## Parámetros que influyen en la adhesión de un polímero con otro material

Lograr una buena adhesión entre un polímero y cualquier otro material depende de la química del material, la topografía de la película, el proceso de manufactura, la cristalinidad del material y el tratamiento de la película.

Para promover la adhesión mecánica entre dos películas, su topografía debe ser rugosa y porosa. Para superficies con poca rugosidad, aumentar el área de contacto o lograr tener zonas concentradas de rugosidad entre las superficies de los sustratos. El adhesivo puede producir un aumento proporcional en la adherencia. Tener zonas con valores altos en rugosidad promueve un aumento en la energía superficial de la película. En consecuencia, la adhesión entre los sustratos y el adhesivo es mayor. Cuando se quiere separar a los sustratos, la rugosidad de estos provoca una redistribución de los esfuerzos en la superficie, promoviendo la disipación de la energía durante la separación y, en consecuencia, un aumento en la fuerza de adhesión. (Packham, 2003).

La temperatura a la que se adhiere un polímero a otro material influye al momento de buscar una buena adherencia. La aplicación de calor antes de adherir la película suaviza la superficie y aumenta su energía superficial y su capacidad de adhesión. El suavizar la superficie también beneficia el acoplamiento mecánico porque se promueve el entrelazamiento del polímero con el sustrato. (Hutchins, 2006).

Si se separa una película de un polímero de otro sustrato se registra que la fuerza de adhesión es mayor si no se calienta el sustrato. Calentar las películas por encima de la temperatura de transición vítrea provoca cambios significativos en su capacidad de adhesión. (Kim, Ando, & Kim, 2008).

En los polímeros semicristalinos, las cadenas del polímero se empaquetan en regiones cristalinas ordenadas. Los materiales amorfos tienen menos orden y contienen regiones poliméricas libres que pueden entremezclarse y enredarse. Una superficie cristalina no se suaviza al ser calentada, en consecuencia, el aumento del área de contacto no cambia y la adhesión por anclaje mecánico no es promovida. En cambio, una superficie amorfa al ser calentada a altas temperaturas provoca un reacomodo de su estructura y se promueve la adhesión por anclaje mecánico. (Packham, 2003).

Al adherir sustratos con superficies amorfas se promueve un entrecruzado fuerte entre los materiales. Este entrecruzado provoca que la fuerza de adhesión aumente, porque al tratar de separar los sustratos, las cadenas absorben la energía de la fractura y la disipan. (Oxford Advanced Surface, 2019).

### **III. Análisis superficial de polímeros**

Determinar el tipo de microestructura, el grado de cristalinidad de un polímero, así como el análisis de la superficie y de la interface entre polímeros ofrece una serie de retos. Las diferentes técnicas de microscopía son metodologías para la adquisición de la información microestructural de cualquier material, pero para los polímeros existen pocas técnicas. Los métodos convencionales de microscopía electrónica están limitados en su capacidad para obtener detalles de la superficie de los polímeros o para determinar la microestructura global de un material multicapa. A continuación, se describirán tres ensayos que permiten realizar el análisis superficial del PLA.

#### **Métodos de caracterización**

##### Microscopía electrónica de barrido, SEM

Los polímeros son bien conocidos por la resistencia que ofrecen para ser analizados microscópicamente. Algunas veces este problema se puede superar con una adecuada preparación de la muestra. Los polímeros generalmente son susceptibles a la radiación inducida por el haz de electrones emitido por los microscopios y, como no son conductores, las imágenes resultantes del SEM no son las mejores. (Butler, Joy, Bradley, & Krause, 1995).

La microscopía electrónica de barrido se utiliza actualmente para caracterizar una amplia gama de materiales. Sin embargo, su aplicación a polímeros tiene varios inconvenientes. Primero, son materiales esencialmente orgánicos y, por lo tanto, exhiben una débil dispersión de electrones y poco contraste. Segundo, su típicamente baja conductividad eléctrica lleva a una rápida acumulación de cargas negativas, lo que reduce drásticamente la resolución de los resultados.

Para resolver estos problemas, las muestras de polímeros necesitan un paso adicional en la preparación para permitir recopilar información de alta calidad en un SEM. Este paso adicional implica recubrir la muestra con una capa delgada adicional de un material conductor, como oro, plata o platino. El material de

revestimiento actúa como un canal que permite que los electrones retenidos en el material se eliminen.

En la ilustración 16 se muestra una comparación de una imagen SEM de un material no conductor sin recubrimiento (a) contra el mismo material con un recubrimiento de oro de 10nm (b). En ella se puede ver claramente la ventaja de usar recubrimientos ya que se permite una mejor apreciación de las características de la muestra. (Nanakoudis, 2017).

Otra ventaja de usar un recubrimiento es mejorar la conductividad eléctrica, también reduce el daño térmico y provoca estabilidad mecánica a la muestra. Sin embargo, dependiendo de la calidad del recubrimiento y del metal empleado, la capa depositada puede aparecer en forma de gránulos y no ser uniforme.

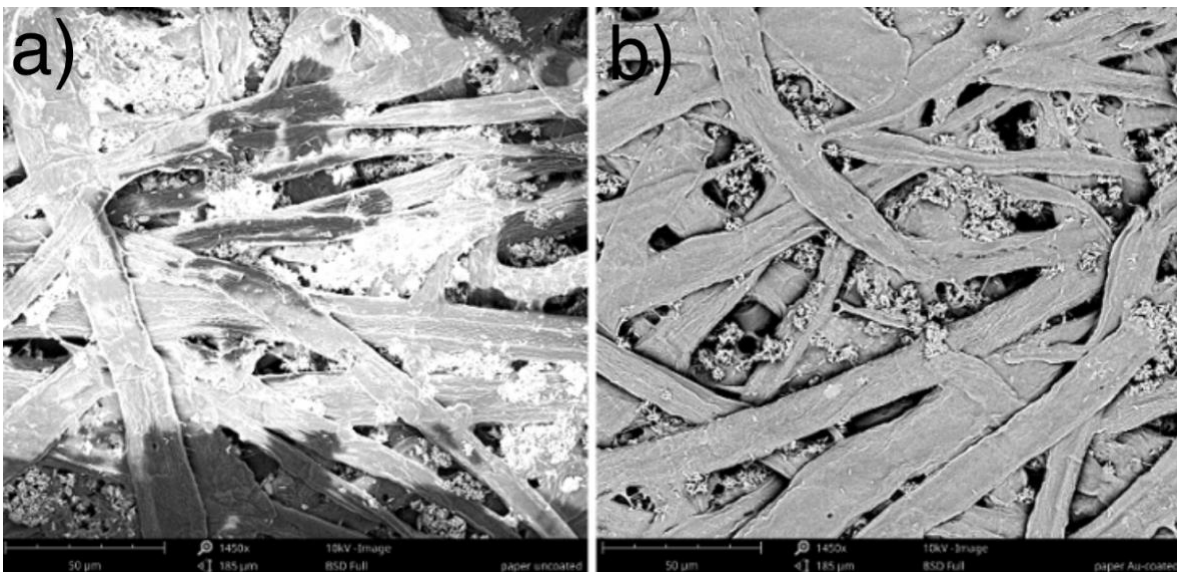


Ilustración 16. comparación de imagen SEM del mismo material sin recubrimiento (a) y con recubrimiento (b) (Nanakoudis, 2017)

Una herramienta útil para estudiar polímeros sin utilizar recubrimientos es usar microscopía electrónica de barrido de bajo voltaje (LVSEM por sus siglas en inglés). Si el haz de electrones es de 1kV a 2kV y si se usan electrones retrodispersados, la imagen tendrá una resolución de hasta 2.5nm y no se dañará a la muestra. (Butler et al., 1995).

## Microscopía de fuerza atómica, AFM

Conocer la textura de una superficie toma relevancia cuando se necesita conocer su naturaleza y tiene un papel importante en el tema de la adhesión. Un microscopio de fuerza atómica puede generar una imagen que con la que se puede determinar la rugosidad de la superficie de un material.

El microscopio de fuerza atómica genera un perfil 3D en una escala nanométrica, midiendo las fuerzas entre una sonda puntiaguda y la superficie de la muestra a una distancia de 0.2 a 10nm. Dichas fuerzas que involucran la punta de la sonda y la superficie de la muestra pueden variar dependiendo de la interacción que tengan y del tipo de fuerza es el modo de imagen que se tendrá que usar. (Bhushan, 2001) .

Existen tres tipos de modo de imagen: el modo de contacto, modo de no contacto y el modo intermitente. En el modo de contacto, la sonda se encuentra muy cerca de la superficie de la muestra y las fuerzas son repulsivas. Las ventajas de usar este modo es que el tiempo para hacer las pruebas es corto y sirve para muestras muy rugosas.

En el método de no contacto las fuerzas son atractivas y la sonda se encuentra alejada de la superficie de la muestra. Los valores de las fuerzas son muy pequeñas ( $10^{-12}\text{N}$ ) y la vida útil de la sonda se alarga.

En el modo intermitente, la punta de la probeta hace contacto con la superficie intermitentemente a una frecuencia determinada. Este método es usado para medir la rugosidad. Para minimizar los efectos de la fricción y para medir la rugosidad en superficies muy delgadas o de materiales muy suaves como polímeros, este método es muy usado. (Bhushan, 2001).

La rugosidad se puede caracterizar a partir de diferentes parámetros que resultan de estudiar una muestra en un microscopio de fuerza atómica. El parámetro más usado es el de altura, ilustración 17.

Entre los resultados que se pueden obtener del parámetro de altura es la rugosidad promedio, que se define como la media aritmética de los valores absolutos de la altura del perfil de la superficie. El modelo matemático 1 describe la rugosidad promedio calculada a partir de una imagen AFM, (WiTec, n.d.):

$$SA = \frac{1}{MN} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \epsilon_{i,j} |z(x_i, y_j) - \bar{z}| \quad \dots (1)$$

Donde

$MN \triangleq$  área de la imagen AFM ( $M \times N$ ) en pixeles.

$\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \epsilon_{i,j} \triangleq$  El número de pixeles.

$z(x_i, y_j) \triangleq$  El valor de la altura en un pixel específico.

$\bar{z} \triangleq$  EL valor de la altura promedio

Un segundo resultado es la rugosidad RMS, representa la desviación estándar de la distribución estadística de las alturas, y se define en el modelo matemático 2:

$$SQ = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \epsilon_{i,j} [z(x_i, y_j) - \bar{z}]^2} \quad \dots (2)$$

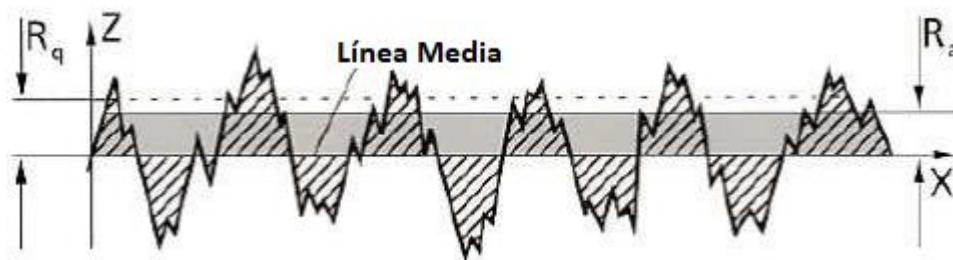


Ilustración 17. Representación de las diferentes rugosidades resultado del análisis de una imagen determinada por AFM (De, Albuquerque, Cruz, Yamaji, & Leite, 2012)

## Calorimetría diferencial de barrido, DSC

La cristalinidad de los polímeros tiene un importante efecto en las propiedades de los polímeros como la capacidad de adhesión con otro material. Es importante considerar esta influencia de la cristalinidad cuando se quiere unir una superficie con otra. (Wolf, n.d.).

A fin de obtener una buena adhesión de un polímero con otro material, es necesario reducir la cristalinidad del polímero. Esto se debe a que los adhesivos y otros materiales tienen mayor capacidad de entremezclarse y enredarse con las cadenas de polímeros cuyas superficies sean amorfas. (Oxford Advanced Surface, 2019)

La calorimetría es comúnmente usada para estudiar la cristalinidad de los polímeros y la más usual es la calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés). Las propiedades que suelen medirse por este método incluyen: temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , temperatura de cristalización,  $T_c$ , temperatura de fusión,  $T_m$ , temperatura de degradación,  $T_D$ , y el porcentaje de cristalinidad, %C. En la ilustración 18 se muestra una curva general resultado de analizar una muestra por DSC y la ubicación de las diferentes temperaturas ya mencionadas. (Bhadeshia, 1995).

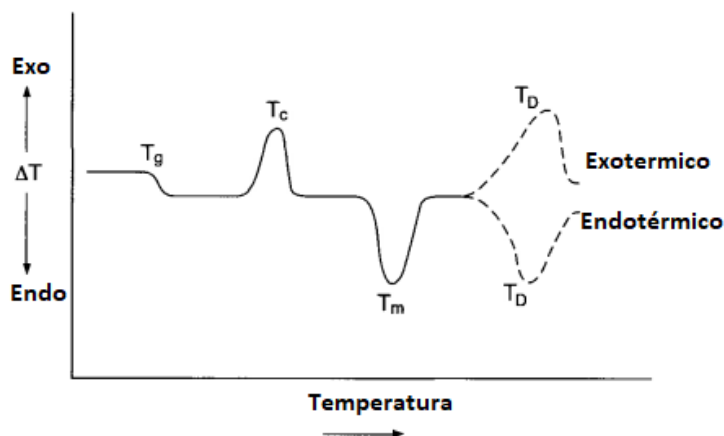


Ilustración 18. Curva genérica resultado de una prueba de DSC (Bhadeshia, 1995)

En general, un calorímetro diferencial de barrido mide el flujo de calor que existe entre la muestra colocada en una charola y una referencia, generalmente una charola sin algún objeto sobre ella.



El área bajo las curvas que se observan en la curva del DSC se utilizan para calcular las entalpías de transición; este valor es esencial para medir el porcentaje de cristalinidad de la muestra. Usando la entalpía de fusión,  $\Delta H_m$ , la entalpía de cristalización,  $\Delta H_c$ , y la entalpía de referencia,  $\Delta H_m^\circ$ , que es la entalpía de fusión cuando el polímero es 100% cristalino, se puede calcular el porcentaje de cristalinidad con el siguiente modelo matemático. En el caso del PLA, el valor de la entalpía de referencia es 93.7J/g; (Cantwell, Cantwell, & Cardwell, 2015).

$$\%C = \frac{[\Delta H_m - \Delta H_c]}{\Delta H_m^\circ} * 100 \quad \dots (3)$$

En la ilustración 19 se observa un corte transversal de un DSC, se pueden observar las dos charolas, una con la muestra y otra vacía, las placas yacen sobre un sensor que mide el flujo de calor. El sensor está conectado con el resto del equipo con la ayuda de un disco cerámico.

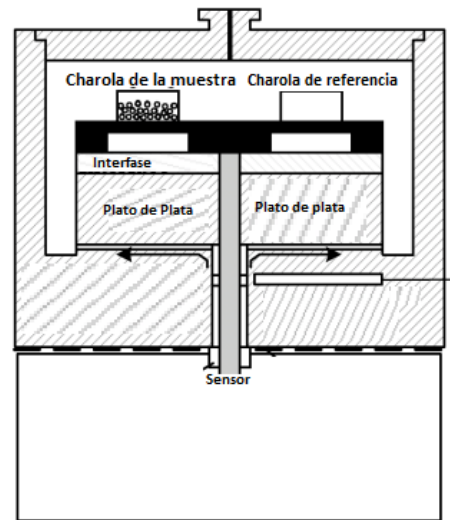


Ilustración 19. Sección transversal de un DSC (Spink, 2008)

La manera más común de hacer este tipo de experimentos es isotérmicamente. Es decir, se mide la tasa de cristalización a una temperatura constante. Este tipo de experimento ofrece la ventaja de evitar gradientes de temperatura entre la muestra y la referencia.

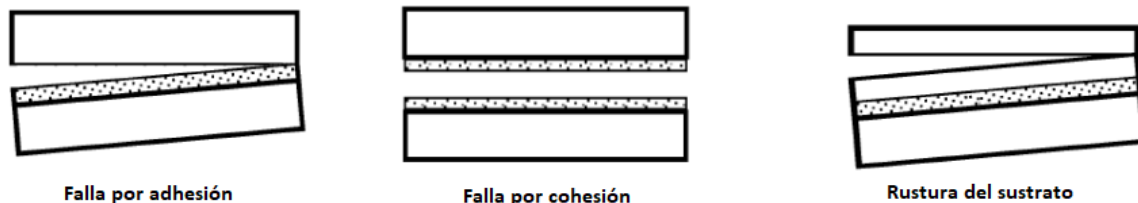
La preparación de las muestras debe hacerse de manera cuidadosa para mejorar la calidad de las mediciones. Cuando se analizan películas delgadas de plástico, las superficies de las muestras deben estar completamente limpias, de lo contrario, las mediciones se podrían ver comprometidas.

Cuando se manejan películas delgadas de plástico, éstas tienden a curvarse y, en consecuencia, pierden el contacto con la charola porta muestras, por lo que podrían existir grandes gradientes de temperatura y los resultados podrían ser incorrectos. Para evitar este problema se recomienda presionar la película contra la charola con una lámina de aluminio. (Spink, 2008).

## IV. Pruebas mecánicas para materiales multicapa

Para la evaluación de la calidad de la adhesión entre los sustratos se suele realizar un ensayo de rotura del adhesivo en la interface. De este modo la falla del adhesivo se puede clasificar en tres casos diferentes, las cuales se muestran en la ilustración 20 (Allen, 2005):

- **Falla por adhesión:** Sucederá en el momento de la separación de la interfase.
- **Falla por cohesión:** Ocurre cuando se produce una ruptura del adhesivo solamente.
- **Ruptura de sustrato:** acontece cuando el sustrato falla antes de que falle la interface o el adhesivo.



*Ilustración 20. Tipos de fallas en la adhesión (Allen, 2005)*

La resistencia de sellado, en los tres casos de adhesión, es un factor importante que considerar en la calidad del producto final. Las pruebas que se hacen actualmente incluyen la prueba de desgarrado de fibra o “fiber tear test”. Esta prueba implica desgarrar el sello de un papel unido a un termoplástico y medir el área de papel que quedó en el termoplástico. Dependiendo de la cantidad de papel en el termoplástico es la calidad del sellado. Pero como se requieren datos cuantitativos, la prueba de pelado indicará la fuerza a la que el sello falla.

Para el caso específico de esta tesis, no existe una norma que permite estudiar el comportamiento del sellado al fallar, por lo que la norma más cercana que se utiliza es la correspondiente a la norma ISO 11339 “Adhesives T-peel test for flexible-to-flexible bonded assemblies” (BRITISH STANDARD, 2002). Entre los principales puntos que indica esta norma se tiene:

- Para la prueba, la fuerza es aplicada en un extremo no adherido de las muestras.
- Se utilizará una máquina de ensayos de tracción, se recomienda un desplazamiento de 100mm/min.
- Las mordazas solo deben sostener 25mm del extremo no adherido de las muestras.
- El ángulo entre la muestra y la fuerza aplicada no es un valor fijo.
- Las dimensiones de las muestras se observan en la ilustración 21. Las muestras individuales consisten en dos sustratos propiamente preparados y adheridos.
- El espesor recomendado de las muestras es de 25mm.
- El número de muestras en el ensayo no debe de ser menor a 5.
- El ensayo se detiene cuando al menos 150mm de la muestra ha sido separada.

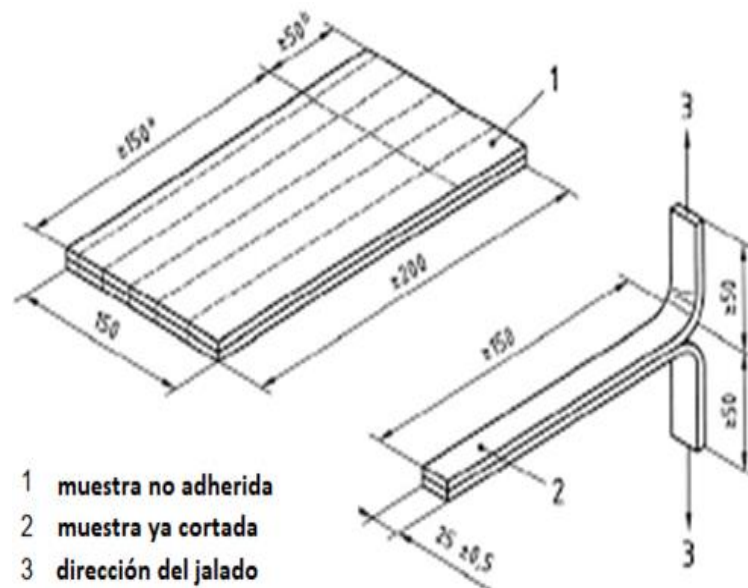
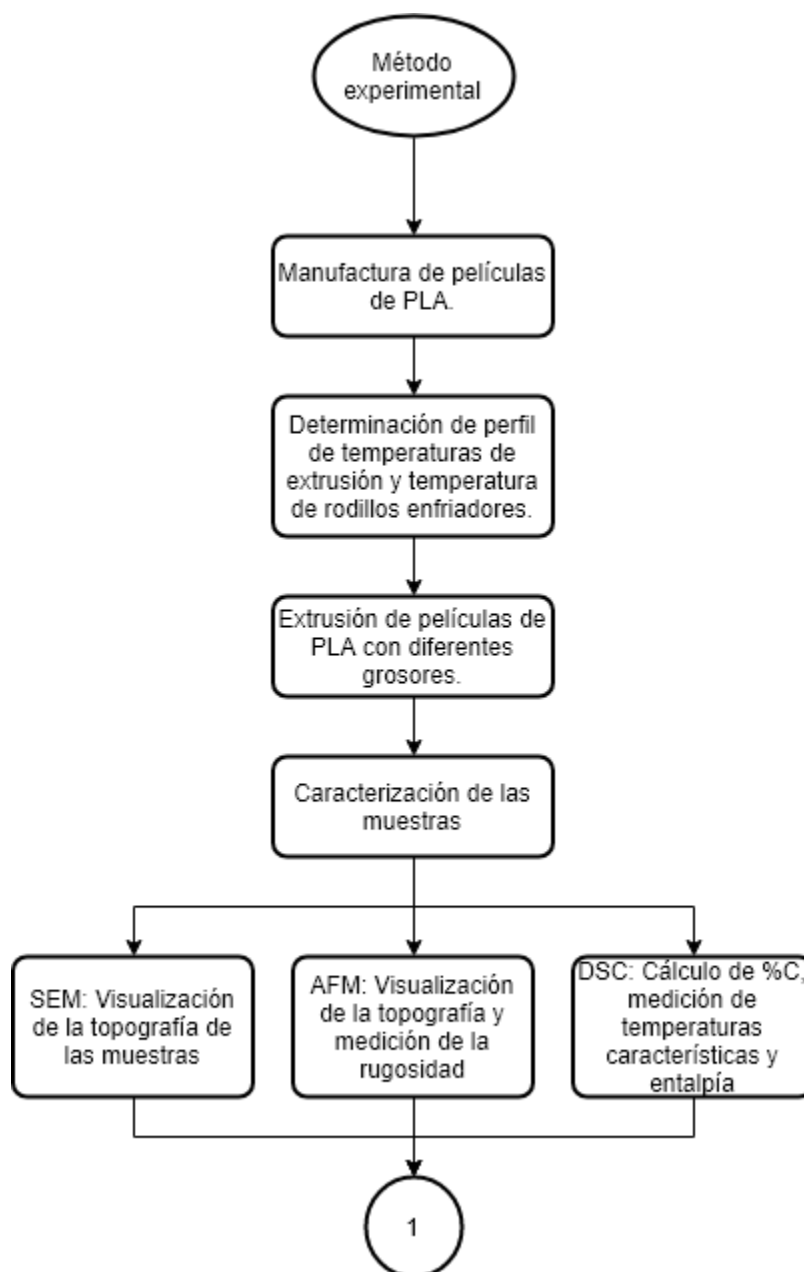


Ilustración 21. Representación de cómo se obtienen las muestras para hacer pruebas de adhesión por pelado. (BRITISH STANDARD, 2002)

## V. Método experimental

Una vez expuestas las bases teóricas del trabajo, a lo largo del presente capítulo se encuentra la descripción de todos los estudios realizados divididos en dos partes. La primera parte consiste en la manufactura de las películas de PLA y su caracterización, la segunda parte consiste en la creación del material bicapa PLA-PAPEL y los ensayos de pelado para determinar la fuerza de adhesión. En el siguiente diagrama de flujo se resume el método experimental.



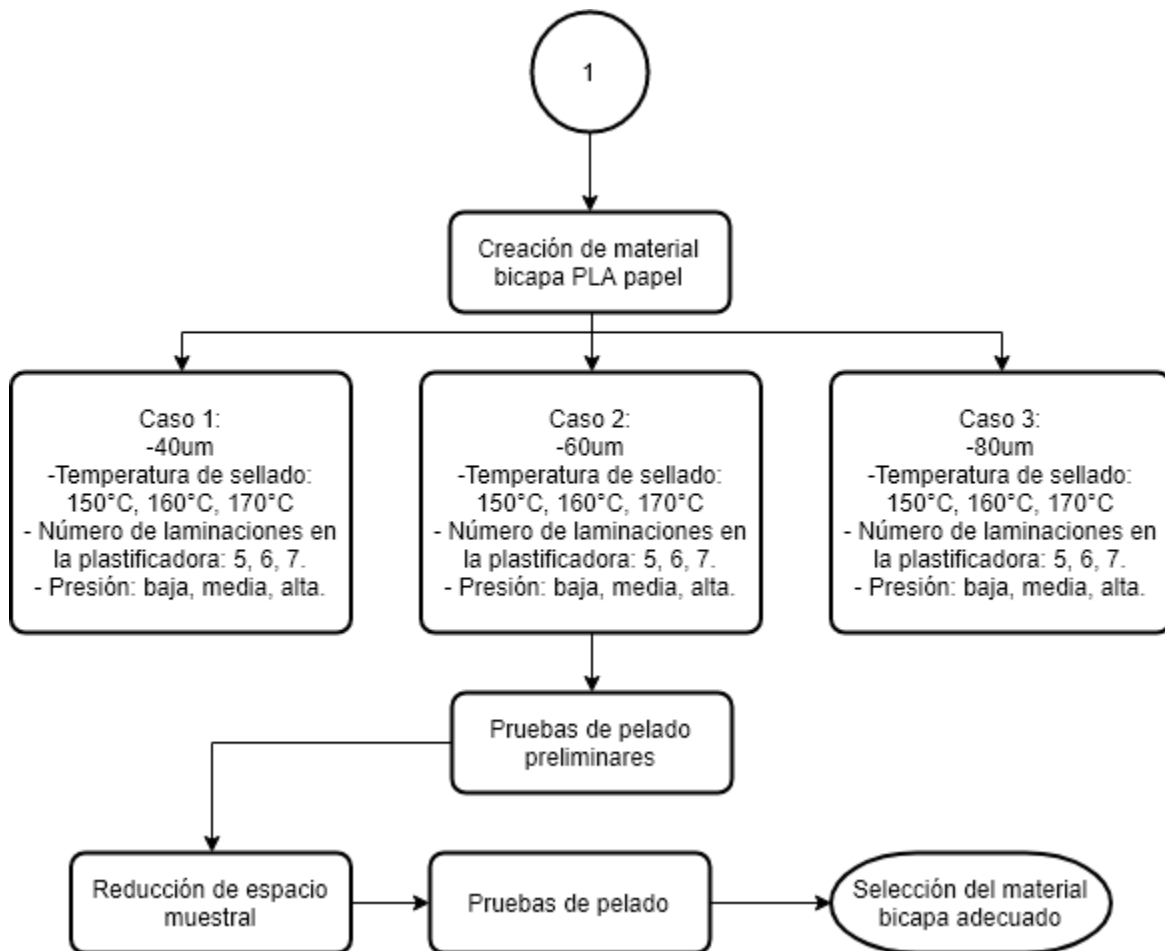


Diagrama de Flujo 1. Método Experimental

## Materiales

El sustrato del material bicapa es el poli(ácido láctico) (PLA), de la empresa Nature Works, llamado Ingeo 2003D, que se considera, según el proveedor, como el material adecuado para ser procesado en forma de empaque de alimento. El material virgen tiene una presentación en forma de gránulos o pellets; es un material hidrofílico que debe ser secado previamente. Las propiedades mecánicas del material se encuentran en el anexo 4.

El otro sustrato es el papel cuché. Este papel está recubierto con un sellador de superficies, generalmente arcilla. Su principal aplicación es en la impresión y el recubrimiento, ayuda también a que la tinta no sea absorbida por las capas del papel. Este papel tiene una buena adhesión final con materiales como los

termoplásticos. En este trabajo se utilizaron dos tipos de papel cuché: acabado brillante y acabado mate.

El papel cuche brillante tiene un brillo característico, resultado de un recubrimiento de un barniz con base en petróleo, el brillo del papel depende de la concentración del barniz. Este recubrimiento hace que la absorción de la tinta se reduzca y, en consecuencia, la definición de los colores impresos sea de mejor calidad.

Un papel con revestimiento mate es un papel de aspecto plano, no brillante, o con muy poco brillo. Los papeles mate son más opacos y, debido al sellador de superficies ya mencionado, los colores que se impriman serán más claros. (Gaurav, 2014)

## **Manufactura de las películas de PLA**

Para procesar las películas, se usó la línea de extrusión de películas planas del Laboratorio de Procesamiento de Plásticos de la Facultad de Ingeniería de la UNAM.

El proceso inició con el calentamiento del equipo hasta lograr el perfil de temperaturas recomendado por el fabricante, mostrado en el anexo número 4 y previamente el material es secado por 2 horas a una temperatura de 90°C. En este último caso se recomienda usar un deshumidificador para secar los gránulos del polímero, en el LPP al no contar con este equipo se usó una estufa de cultivo marca Riossa para secar el material bajo las mismas condiciones.

En cuanto al jalador de películas de plástico, se programó una temperatura de 50°C. A la salida del dado de extrusión se instaló un flujo de aire distribuido a lo ancho del dado para promover el enfriamiento de las películas.

Una vez que la línea de extrusión se calentó, se inició el proceso de extrusión, se varió la velocidad de extrusión y se mantuvo la velocidad de arrastre al 80% de su capacidad máxima. Los rodillos de enfriamiento tuvieron una separación que varía entre las 25µm y las 85µm a lo largo de este estudio con el fin de extruir películas de diferentes grosores. Las condiciones ambientales durante el proceso de extrusión fueron:  $T_{amb} = 23.79^{\circ}C$  y  $RH = 25.78\%$  los datos fueron obtenidos, del día

y hora en el que se realizó la extrusión, de la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos en el Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM. En la tabla 1 se muestran los cambios de velocidad.

Se extruyeron 3 metros de material por cada cambio de velocidad, de cada uno de los rollos obtenidos se obtuvieron 3 muestras diferentes con las medidas mostradas en la ilustración 22.

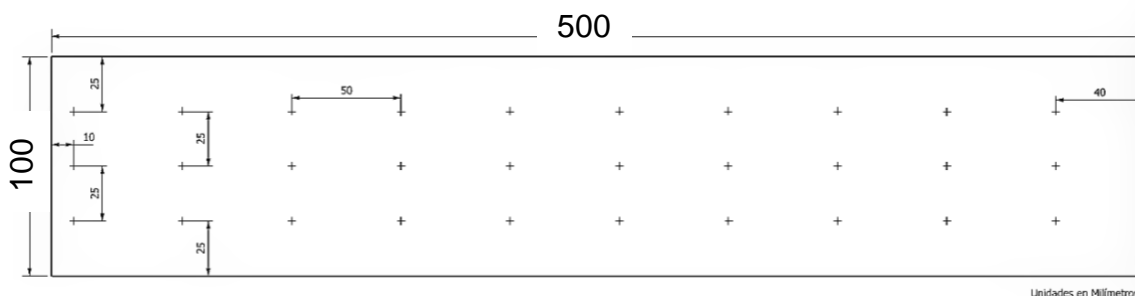


Ilustración 22. Medidas de las muestras de PLA extruidas

Para poder determinar el grosor de las películas se hicieron mediciones con un micrómetro a lo largo de tres secciones diferentes de la muestra y una separación de 5 cm como se muestra en la ilustración 22.

Tabla 1. Velocidades de extrusión y arrastre en el proceso.

No.	Velocidad de Extrusión, rpm	Velocidad de arrastre, cm/s
1	1.45	11.625
2	3	11.625
3	4.5	11.625
4	5.3	11.625

## Preparación de las películas de PLA para su caracterización

Se determinó que de los 4 grosores obtenidos solamente se usarán aquellos con 40µm, 60µm y 80µm de grosor, ya que las películas con el menor grosor obtenido se rompen durante la extrusión del material.

## Microscopía Electrónica de barrido (SEM)

1. Se cortó una muestra de  $2.5\text{cm}^2$  de cada uno de los grosores.
2. Debido a que el PLA es un material no conductor, se recubrieron las muestras con oro bajo las siguientes condiciones:
  - Voltaje:  $0.75\text{kV}$ .
  - Corriente:  $45\text{mA}$ .
  - Tiempo de recubrimiento:  $90\text{s}$ .
3. Cuando las muestras de PLA estuvieron recubiertas, se obtuvo la micrografía correspondiente a través del SEM marca Philips modelo XL20. Con el fin de observar la superficie de las muestras de  $40\mu\text{m}$ ,  $60\mu\text{m}$  y  $80\mu\text{m}$  de grosor, las condiciones con las que se programó el equipo fueron:
  - Voltaje:  $10\text{kV}$ .
  - Spot: 4.
  - Aumentos partiendo en  $100\text{x}$  a  $2000\text{x}$ .

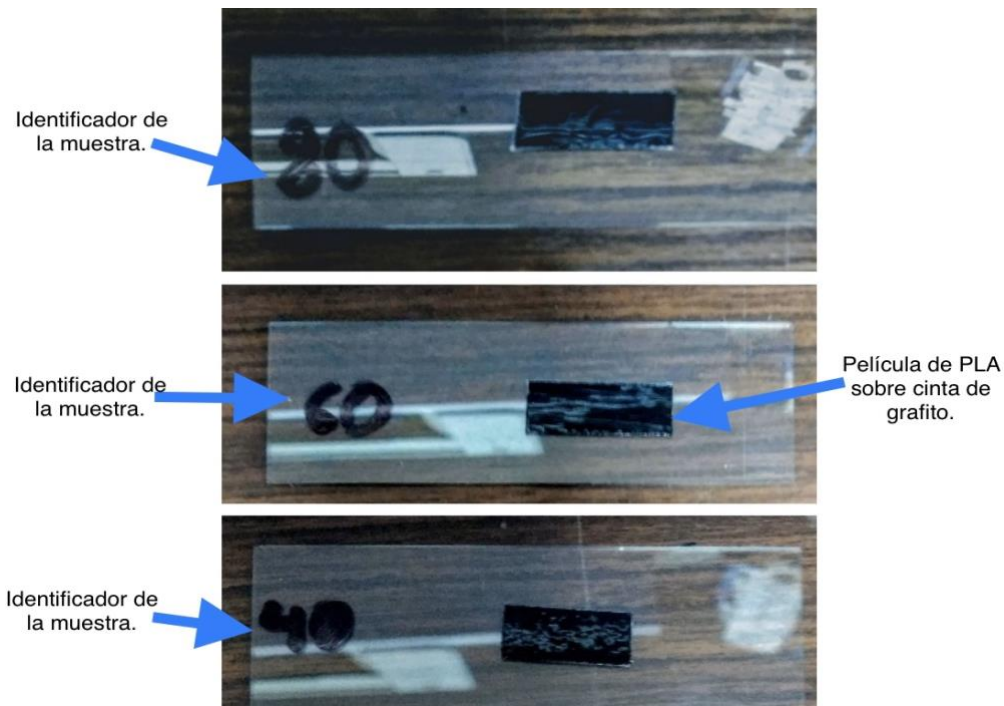
## Medición de la rugosidad de las muestras por microscopía de fuerza atómica (AFM)

1. El tamaño de las muestras fue de  $1\text{cm}^2$  para cada uno de los grosores.
2. Se montaron en un portaobjetos de vidrio rectangular con cinta de grafito como se muestra en la ilustración 23.
3. Para el análisis de la rugosidad de las películas se usó un Microscopio Raman Confocal y Fuerza Atómica marca WITec modelo alpha300 RA con una punta cuyas características se muestran en la tabla 2.
4. Se hicieron 2 barridos diferentes, de  $60\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$  y  $120\mu\text{m} \times 120\mu\text{m}$ .
5. Una vez obtenidas las imágenes se realizó un análisis estadístico para determinar la rugosidad de las muestras en el barrido de  $120\mu\text{m} \times 120\mu\text{m}$ .



*Tabla 2. Características de la punta PointProbe® Plus NonContact*

<i>Grosor</i>	4 $\mu$ m
<i>Ancho</i>	30 $\mu$ m
<i>Largo</i>	12 $\mu$ m
<i>Constante de fuerza</i>	42N/m
<i>Frecuencia de Resonancia kHz</i>	330kHz



*Ilustración 23. Muestras de PLA para microscopía de fuerza atómica*

## Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido se aplicó a un total de cinco muestras de PLA para su estudio, de la siguiente manera:

1. Se identificaron las cinco muestras PLA de la siguiente manera:
  - Muestra de PLA, antes del procesamiento de extrusión. Esta muestra es la obtenida de los pellets del material proporcionado por el proveedor de la resina. (Identificador “PLA”), la muestra pesó 3.54mg.

- Muestra obtenida a la salida del extrusor y posterior al enfriamiento con aire, pero antes de pasar al jalador de películas de plástico. (Identificador “**Sin rodillos**”). Esta muestra presenta la característica de una película de grosor no uniforme, la muestra pesó 3.32mg.
  - Muestras obtenidas con los 3 grosores descritos cuyos identificadores son “**40µm**”, “**60µm**” y “**80µm**”. Las muestras pesaron 1.34mg, 2.19mg, 2.6mg, respectivamente.
2. Cada muestra fue montada en cajas herméticas para su análisis.
  3. Cada muestra fue analizada con la misma rampa de calentamiento, de 0°C a 300°C, con aumentos de 10°C/min, en una atmósfera de N<sub>2</sub>.
  4. Una vez obtenidos los termogramas se obtuvieron los siguientes datos:
    - Temperatura de transición vítrea.
    - Calor específico.
    - Temperatura de cristalización y fusión.
    - Entalpías de cristalización y fusión.

## Obtención del material PLA-Papel

En el proceso de obtención de material bicapa se usaron las películas con grosores de 40µm, 60µm y 80µm. Las muestras de PLA se cortarán de acuerdo con la norma ISO 11339 “Adhesives T-peel test for flexible-to-flexible bonded assemblies”, ilustración 21, así como el papel cuché brillante y mate. Ambos tipos de papel tienen un grosor de 90µm.

El proceso de obtención se llevó a cabo con la plastificadora modelo LAMINATOR A3-330T:

1. Se encendió y precalentó la plastificadora a una temperatura de 150°C y se estableció la presión de los rodillos en 326.53Pa.
2. Sobre las muestras de papel cuché, se marcaron las líneas de corte para las probetas y la línea que marca la diferencia entre la zona que se debe adherir y la que no se adhiere.
3. Con el fin de evitar que las películas de PLA cambiaran sus características físicas por efecto del calor proveniente de la plastificadora, se usó un arreglo

tipo “sándwich” mostrado en la ilustración 24. Las consideraciones para ello fueron:

- Colocar tanto el papel como el PLA entre acetatos, los cuales deben estar libres de polvo.
- El lado del papel cuché que se adhiere a la película debe siempre ser aquel que no tenga tinta impresa.
- Las películas de PLA tienen que ser manipuladas con pinzas y guantes de látex para no ensuciar la superficie. En caso de que las películas estuviesen contaminadas con polvo se debe quitar con aire a presión.
- Entre la sección del material bicapa que no debe adherirse, se puso un trozo de papel de arroz para evitar la adhesión.



*Ilustración 24. Arreglo para formar el material bicapa PLA papel*

4. De acuerdo con la ilustración anterior, se formó un arreglo de PLA-PAPEL, éste último con un espesor de 40µm.
5. Para asegurar la adhesión entre los sustratos, se formaron tres arreglos separados, los que fueron sometidos al proceso de laminado 5, 6 y 7 veces respectivamente.
6. El procedimiento anterior se aplicó a las películas de 60µm y 80µm respectivamente manteniendo la misma temperatura y presión.
7. Se elevó 10°C la temperatura de la plastificadora y se repitieron los pasos 5 y 6
8. El proceso se terminó una vez que se alcanzó la temperatura de 170°C en la plastificadora repitiendo el paso 7.

9. Se repitió el ensayo completo variando la presión dos veces. Estableciendo la presión de los rodillos en 653.06Pa y 897.95Pa.

Se utilizó un sensor de fuerza resistivo y un Arduino para convertir las señales eléctricas a un valor de fuerza. Con la fuerza calculada y el área proyectada de los rodillos se obtuvieron los valores de presión ejercidos por los rodillos. La descripción del código empleado se muestra en el anexo 3.

Las muestras fueron identificadas por la temperatura de la plastificadora, número de laminaciones, grosor de la película y presión de los rodillos. Finalmente, se cortaron muestras de cada caso para poder hacer las pruebas de pelado preliminares.

La adherencia entre los dos sustratos se fue evaluando de manera manual, inmediatamente después de que el arreglo formado pasaba por los rodillos de laminación, se encontró que de 5 a 7 laminaciones a un intervalo de temperatura de 150 a 170°C alguno de los sustratos fallaba.

Se observó que, si el material bicapa se fabrica debajo de 150°C o con menos de 5 laminaciones, los sustratos no se adhieren. Si el material bicapa se fabrica con más de 7 laminaciones o a una temperatura mayor a 170°C, el sustrato PLA empieza a perder brillo y transparencia, el sustrato papel se torna amarillento y el papel acetato empieza a deformarse provocando que el material bicapa lo haga también.

## **Pruebas de pelado**

Después de hacer las pruebas preliminares de los materiales bicapa hechos con ambos tipos de papel, el papel brillante presentó más casos de falla por adhesión con los tres diferentes grosores de la película de PLA comparado con el papel mate. En el laboratorio de pruebas mecánicas en el Instituto de Investigación en Materiales, con un equipo Shimadzu modelo: AGS-X 10kN, se ensayaron sólo las muestras hechas con papel cuché brillante con las siguientes características:

Grosor  $40\mu\text{m}$   $T = 170^{\circ}\text{C}, P = 897.95\text{Pa}$

---

- 5 Laminaciones
- 6 Laminaciones
- 7 Laminaciones

Grosor  $60\mu\text{m}$   $T = 170^{\circ}\text{C}, P = 897.95\text{Pa}$

---

- 5 Laminaciones
- 6 Laminaciones
- 7 Laminaciones

Para determinar la falla de las probetas, así como la fuerza de adhesión se hicieron las siguientes consideraciones:

- Una muestra del material bicapa falla por ruptura del sustrato en el momento en que uno de los sustratos empieza a romperse. La fuerza de adhesión registrada es el punto máximo antes de que la fuerza empieza a descender.
- Se considera que una muestra del material bicapa falla por adhesión cuando se registra un primer pico que representa la ruptura del sello y la fuerza baja drásticamente y a lo largo del ensayo la fuerza se mantiene constante y ninguno de los sustratos se rompe.

Las gráficas 1 a 6 contienen el comportamiento de la fuerza contra el desplazamiento de las muestras del material bicapa al ser ensayadas en el equipo para pruebas mecánicas Shimadzu modelo: AGS-X 10kN ubicado en el laboratorio de pruebas mecánicas del Instituto de Investigación en Materiales.

## VI. Resultados

### Proceso de extrusión de películas de PLA

Debido a que el perfil de temperaturas en el proceso de extrusión y tiempo de secado recomendado por el fabricante de los gránulos de PLA no fue el adecuado se hicieron varias modificaciones a estos dos factores, estos cambios se muestran en la tabla 3 así como las características que se observaron en la película. En la ilustración 25 se muestran 4 rollos obtenidos de la extrusión usando el quinto perfil de temperaturas propuesto.

Respecto a la temperatura de los rollos del jalador de películas de plástico, en el ensayo 1 las películas se pegaban a los rollos, sucediendo lo mismo al bajar la temperatura a 40°C. Al programar la temperatura a 30°C, las películas ya no se pegaban, por lo que se tomó la decisión de dejar la temperatura de los rollos a 30°C.

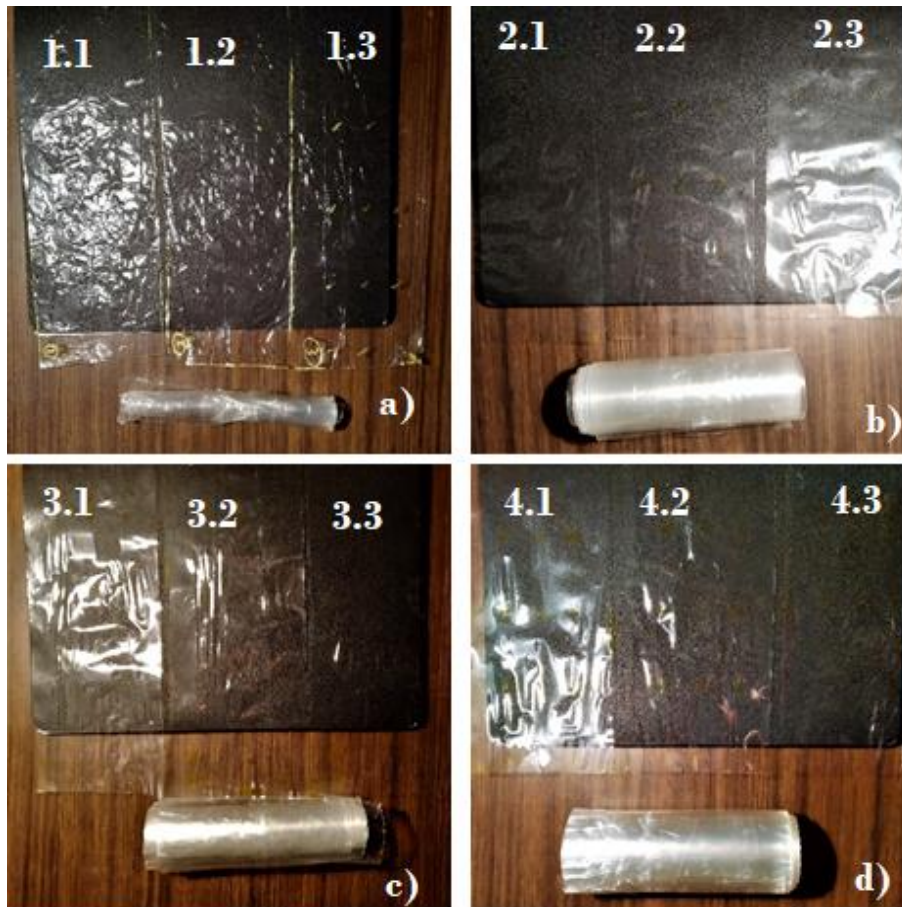


*Ilustración 25. Rollos de PLA de diferentes grosores*

**Tabla 3. Variaciones de temperatura y tiempo de secado en el proceso de extrusión.**

No.	Perfil de Temperatura °C	Tiempo de secado hrs	Características del PLA extruido
1	Alimentación	45	El material salía del dado casi en su totalidad en forma de vapor y el líquido que salía de este presentaba una viscosidad parecida a la del agua.
	Compresión	180	
	Dosificación	200	
	Dado	190	
2	Alimentación	50	El material extruido era en su totalidad líquido con una viscosidad mayor al caso anterior. El material en forma de vapor seguía presente, pero en menor cantidad. El material salía con burbujas de aire.
	Compresión	150	
	Dosificación	180	
	Dado	180	
3	Alimentación	60	El vapor desapareció completamente, la viscosidad del material era baja para ser extruida, el material seguía saliendo con burbujas de aire.
	Compresión	140	
	Dosificación	170	
	Dado	160	
4	Alimentación	70	La extrusión del material ya era posible, aunque el material extruido salía con manchas y arrugas. La cantidad de burbujas se redujo.
	Compresión	120	
	Dosificación	150	
	Dado	160	
5	Alimentación	90	La viscosidad del material en este perfil promovió que la extrusión del material fuera la adecuada. No se observaron manchas o material quemado. Las burbujas en el material se eliminaron.
	Compresión	110	
	Dosificación	140	
	Dado	160	

Una vez que se extruyeron los rollos de película de PLA, las muestras se cortaron en tres secciones diferentes y se marcaron los puntos con un plumón como lo indican las cruces en la ilustración 22 para hacer las mediciones del grosor de las películas como se observa en la ilustración 26.



*Ilustración 26. a) Rollo 1, b) Rollo 2, c) Rollo 3, d) Rollo 4*

Se hicieron un total de 30 mediciones por muestra, una vez obtenidas, se realizó un análisis estadístico para determinar el grosor promedio de las películas extruidas. Los resultados se muestran en las tablas 4 a 7.



- Ensayo 1:
  - Velocidad de extrusión: 1.46rpm.
  - Velocidad de arrastre: 11.625cm/s.
  - Apertura de los rodillos: 0.025mm.

*Tabla 4. Resultados estadísticos primer ensayo.*

	Muestra 1.1	Muestra 1.2	Muestra 1.3
<b>Media <math>\mu\text{m}</math></b>	19.0303	18.0303	15.60606
<b>Error típico</b>	0.485558	0.62384	0.562293
<b>Mediana <math>\mu\text{m}</math></b>	19	17	16
<b>Moda <math>\mu\text{m}</math></b>	19	16	16
<b>Coefficiente de asimetría<sup>2</sup></b>	0.904958	0.485454	-0.05962
<b>Rango</b>	10	14	12
<b>Mínimo <math>\mu\text{m}</math></b>	16	11	10
<b>Máximo <math>\mu\text{m}</math></b>	26	25	22
<b>Cuenta</b>	30	30	30

- Ensayo2:
  - Velocidad de extrusión: 3rpm.
  - Velocidad de arrastre: 11.625cm/s.
  - Apertura de los rodillos: 0.045mm.

*Tabla 5. Resultados estadísticos segundo ensayo.*

	Muestra 2.1	Muestra 2.2	Muestra 2.3
<b>Media <math>\mu\text{m}</math></b>	36.8	35.63333	36.63333
<b>Error típico</b>	0.44824	0.776795	0.582273
<b>Mediana <math>\mu\text{m}</math></b>	37	35	36
<b>Moda <math>\mu\text{m}</math></b>	37	35	36
<b>Coefficiente de asimetría</b>	-0.62136	0.462398	0.85756
<b>Rango</b>	10	16	13
<b>Mínimo <math>\mu\text{m}</math></b>	30	29	32
<b>Máximo <math>\mu\text{m}</math></b>	40	45	45
<b>Cuenta</b>	30	30	30

---

<sup>2</sup> El coeficiente de asimetría evalúa la proximidad de los datos analizados a la media.

- Ensayo 3:
  - Velocidad de extrusión: 4.3rpm.
  - Velocidad de arrastre: 11.625cm/s.
  - Apertura de los rodillos: 0.065mm.

*Tabla 6. Resultados estadísticos tercer ensayo.*

	Muestra 3.1	Muestra 3.2	Muestra 3.3
<b>Media <math>\mu\text{m}</math></b>	58.1	58.33333	60.93333
<b>Error típico</b>	0.778076	0.907609	0.998773
<b>Mediana <math>\mu\text{m}</math></b>	58	58	60.5
<b>Moda <math>\mu\text{m}</math></b>	64	64	59
<b>Coefficiente de asimetría</b>	0.100697	0.211184	-0.04794
<b>Rango</b>	13	17	24
<b>Mínimo <math>\mu\text{m}</math></b>	52	51	48
<b>Máximo <math>\mu\text{m}</math></b>	65	68	72
<b>Cuenta</b>	30	30	30

- Ensayo 4:
  - Velocidad de extrusión: 5.25rpm.
  - Velocidad de arrastre: 12.375cm/s.
  - Apertura de los rodillos: 0.085mm.

*Tabla 7. Resultados estadísticos cuarto ensayo.*

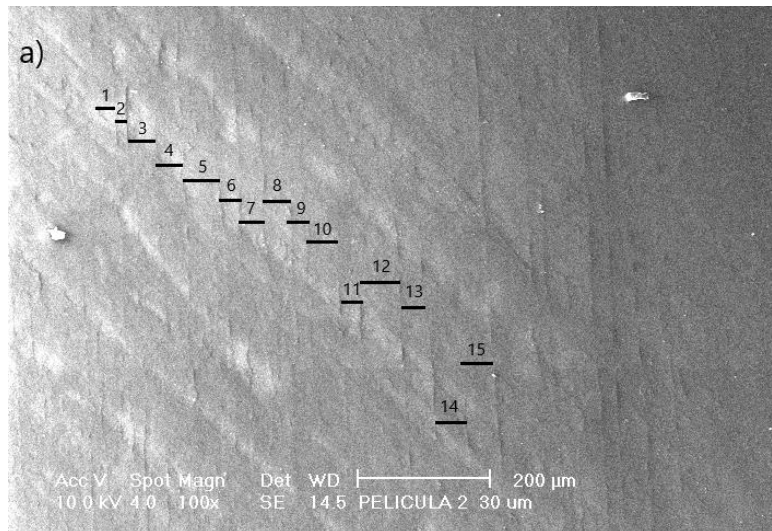
	Muestra 4.1	Muestra 4.2	Muestra 4.3
<b>Media <math>\mu\text{m}</math></b>	75.4	78.8	78.03333
<b>Error típico</b>	1.572464	1.445087	1.421092
<b>Mediana <math>\mu\text{m}</math></b>	75	81	80.5
<b>Moda <math>\mu\text{m}</math></b>	81	81	70
<b>Coefficiente de asimetría</b>	0.006398	-0.35508	-0.32347
<b>Rango</b>	28	35	24
<b>Mínimo <math>\mu\text{m}</math></b>	62	60	65
<b>Máximo <math>\mu\text{m}</math></b>	90	95	89
<b>Cuenta</b>	30	30	30

## Resultado de la caracterización de los materiales

### SEM

A continuación, se muestran las imágenes obtenidas de las películas de 40 $\mu$ m y 60 $\mu$ m de grosor. Las imágenes con un mayor tamaño se mostrarán en el anexo 1.

- Películas de 40 $\mu$ m.



*Ilustración 27. Separación de líneas de flujo.*

- En la ilustración 27 se observan las líneas del flujo orientadas en la dirección de extrusión, esto indica uniformidad en el proceso de extrusión del PLA.

- Se pueden destacar dos elementos diferentes en la topografía de la ilustración 28. Algunos poros resaltados en el rectángulo derecho y relieves bien definidos como en el rectángulo izquierdo. En la siguiente imagen se hace un acercamiento a los relieves y en las tablas 9 y 10 se muestran las características de los todos los poros y los relieves resaltados.

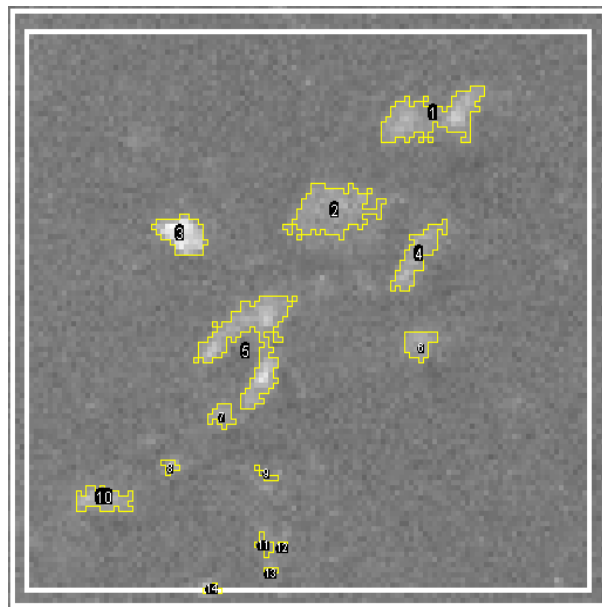
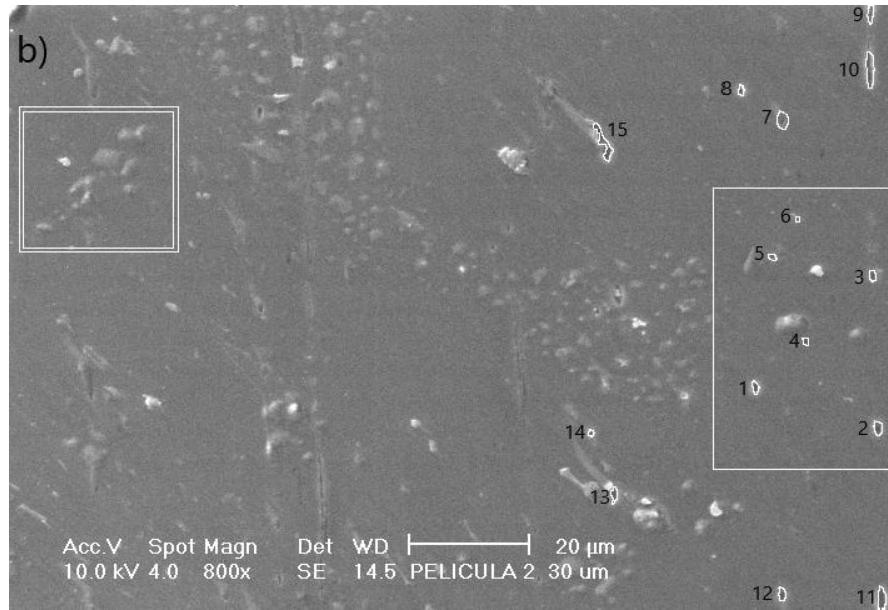


Ilustración 28. Elementos de la topografía de películas de 40µm

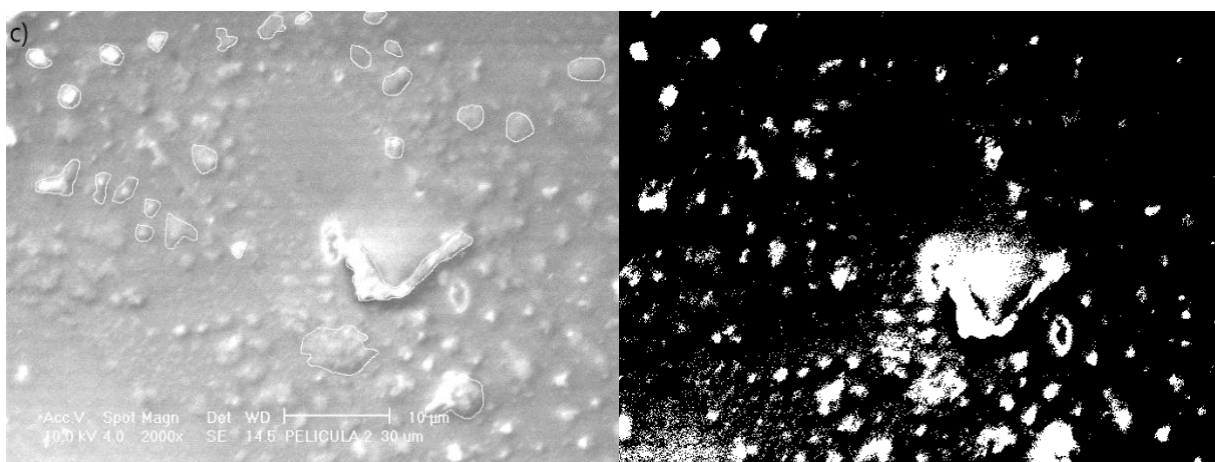
**Tabla 8. Conteo de partículas**

No. De partícula	Área, $\mu\text{m}^2$	No. De partícula	Área, $\mu\text{m}^2$	No. De partícula	Área, $\mu\text{m}^2$
1	5.881	6	1.322	11	0.365
2	5.927	7	0.821	12	0.137
3	2.781	8	0.319	13	0.182
4	2.781	9	0.228	14	0.228
5	7.34	10	1.96		

**Tabla 9. Área de Poros**

No. De poro	Área, $\mu\text{m}^2$	No. De poro	Área, $\mu\text{m}^2$	No. De poro	Área, $\mu\text{m}^2$
1	1.778	6	0.547	11	4.012
2	2.644	7	4.559	12	2.143
3	1.732	8	1.276	13	2.051
4	1.049	9	2.371	14	0.775
5	1.185	10	6.428	15	5.927

- Con 2000x se pueden observar los relieves de mejor manera, en la ilustración 29 se utilizó un conteo de partículas automático (derecha) para determinar las características de las partículas.



*Ilustración 29. Selección de partículas en la topografía de la película.*

- Películas de 60µm.
  - En los rectángulos 1 a 3 de la ilustración 30 se pueden apreciar las marcas de la línea de flujo orientadas en una misma dirección, mientras que en el marco 4 se observa una zona con mayor rugosidad comparada con otras zonas de la imagen.

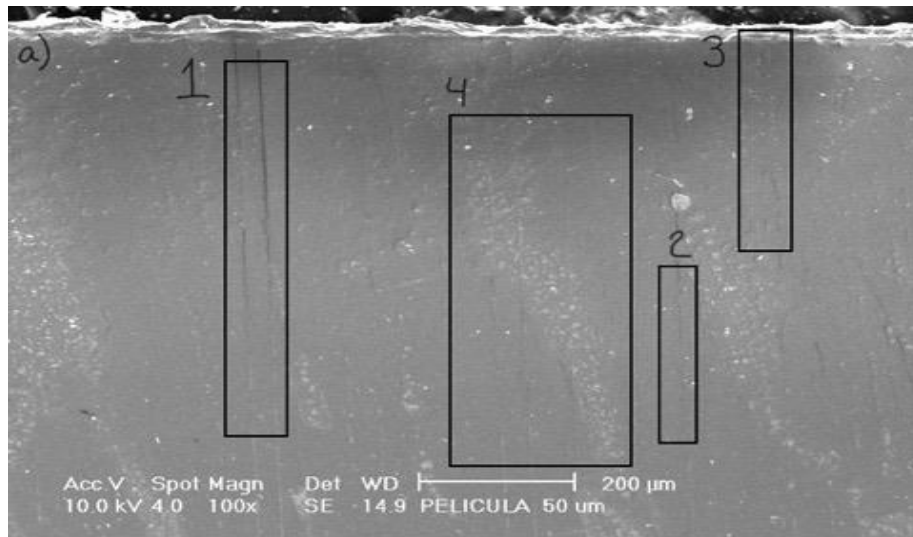


Ilustración 30. Análisis de líneas de flujo y partículas en las películas de 60µm

- Una imagen de 250x permite observar que las zonas de alta rugosidad se encuentran concentradas en áreas pequeñas, pero son una gran cantidad de zonas, en la ilustración 31 se logran apreciar 4 de estas zonas

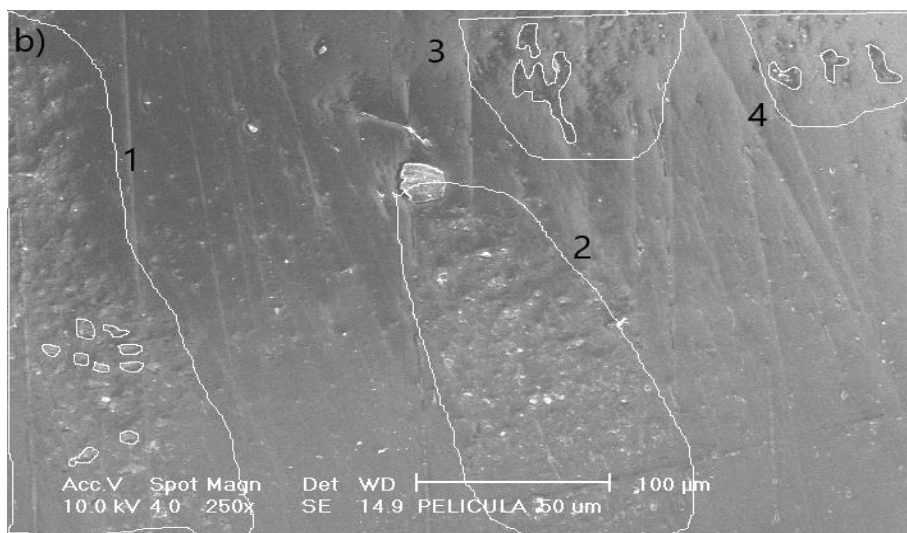


Ilustración 31. Vista de la topografía de la muestra a 250x

- Cuando se observan las zonas de alta rugosidad a 1000x se puede observar claramente la topografía y también partículas ajenas al material resaltadas de color blanco en la ilustración 32.

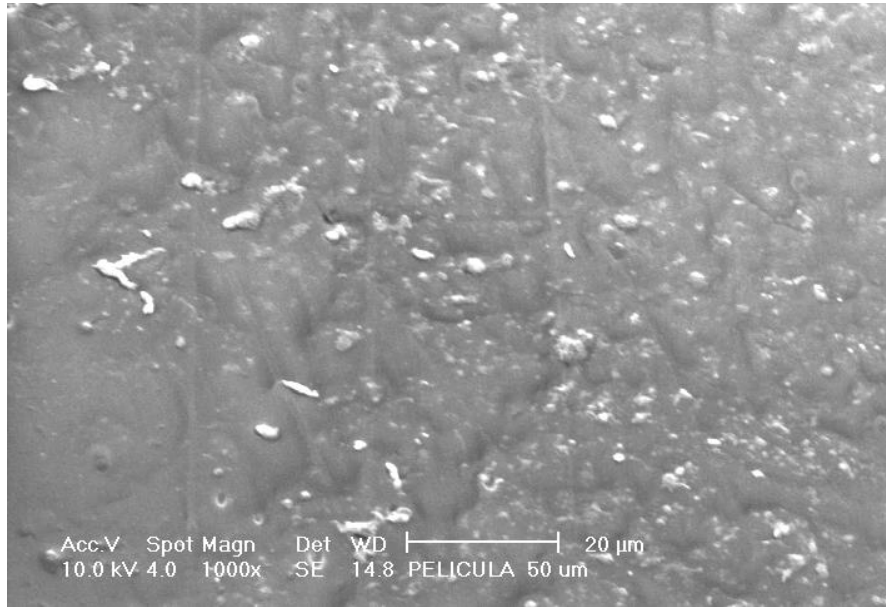


Ilustración 32. Topografía de la muestra a 1000x

## Microscopía de fuerza atómica

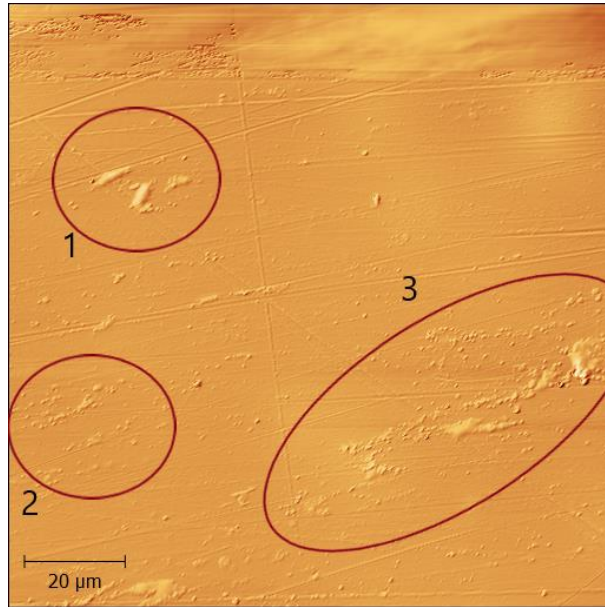
En este apartado se muestra primero una tabla con las rugosidades calculadas a las películas con grosor de  $40\mu\text{m}$ ,  $60\mu\text{m}$  y  $80\mu\text{m}$ . Al final del apartado se encuentran las imágenes de los barridos de  $60\mu\text{m}^2$  y  $120\mu\text{m}^2$  y la descripción de éstas. Las imágenes de mayor tamaño se muestran en el anexo 2.

Se midió la rugosidad promedio y la rugosidad RMS, los modelos matemáticos que utiliza el software para calcular estos valores se muestran en el apartado de microscopía de fuerza atómica del capítulo 2.

**Tabla 10. Rugosidades obtenidas a partir de microscopía de fuerza atómica**

Muestra	Barrido $\mu\text{m}$	Rugosidad Promedio nm	Rugosidad RMS nm
$40\mu\text{m}$	120*120	95.15	121.766
$60\mu\text{m}$	120*120	170.928	195.389
$80\mu\text{m}$	120*120	214.611	263.888

Las imágenes resultado de la prueba en AFM amplían la información obtenida en SEM. En el caso de las películas de 40 $\mu\text{m}$ , como en la ilustración 33, se nota que también tiene zonas concentradas con alta rugosidad (círculo 3), pero estas zonas son menores a comparación de las películas de 60 $\mu\text{m}$ . En su mayoría predominan zonas con menor rugosidad (círculos 1 y 2). En este caso no se logran identificar zonas con porosidades como en las imágenes SEM.



*Ilustración 33. Partículas separadas en la muestra.*

Cuando se analizan las imágenes de 60 $\mu\text{m}$ , se notan partículas que se encuentran separadas entre ellas. Se pueden notar en los recuadros 1 y 2 de la ilustración 34. Las partículas parecen estar superpuestas a la superficie de las películas lo cual indica que son partículas ajenas al PLA. En el recuadro 3 se observa que la rugosidad está orientada en el sentido de la extrusión y se encuentra aglomerada en una zona, ya que tanto arriba como abajo del recuadro, la rugosidad es menor.



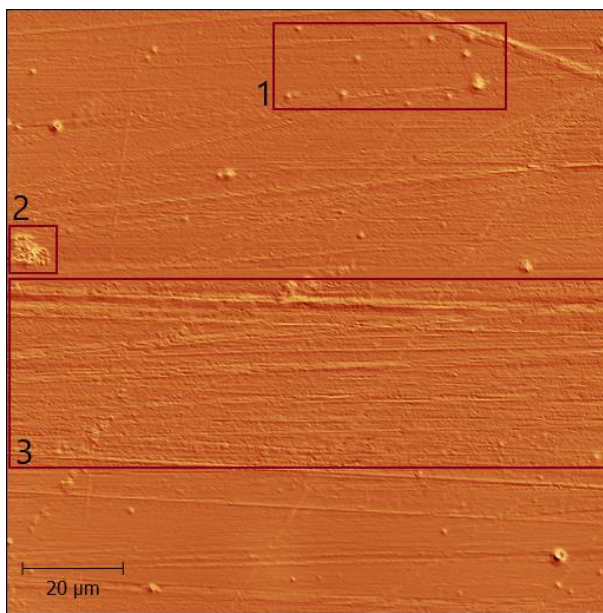


Ilustración 34. Análisis de la topografía de la muestra.

Finalmente, al analizar las muestras de la película de 80 $\mu\text{m}$  es evidente la presencia de poros como en las películas de 40 $\mu\text{m}$ , aunque la concentración de poros es mucho más grande en las películas de 80 $\mu\text{m}$  se encuentran dispersos en toda la zona que abarcó el barrido. En este caso no se puede apreciar el sentido de flujo, las líneas que se aprecian se pueden tratar de rayaduras causadas durante la limpieza o el manejo de las muestras. En la ilustración 35 se muestra el conteo de los poros de la película de 80 $\mu\text{m}$  y en la tabla 12 las áreas de éstos.

**Tabla 11. Área de poros**

No.	Área $\mu\text{m}^2$	No.	Área $\mu\text{m}^2$	No.	Área $\mu\text{m}^2$	No.	Área $\mu\text{m}^2$	No.	Área $\mu\text{m}^2$
1	0.014	8	0.014	15	0.055	22	0.097	29	0.055
2	0.097	9	0.014	16	0.014	23	0.028	30	0.097
3	0.083	10	0.18	17	0.014	24	0.028	31	0.042
4	0.277	11	0.332	18	5.149	25	0.042	32	0.166
5	0.374	12	0.042	19	0.457	26	0.097	33	0.194
6	0.166	13	0.138	20	0.18	27	0.72	34	0.263
7	0.443	14	0.221	21	0.014	28	0.042	35	1.91

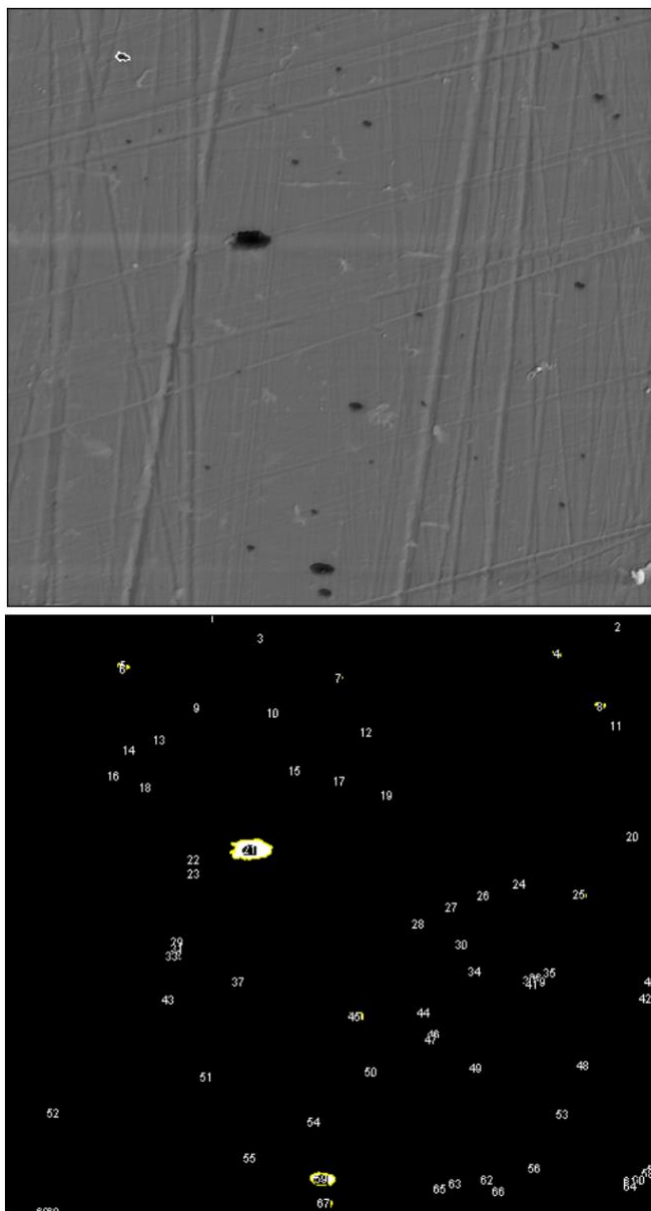


Ilustración 35. Conteo de poros de la muestra de 80  $\mu\text{m}$

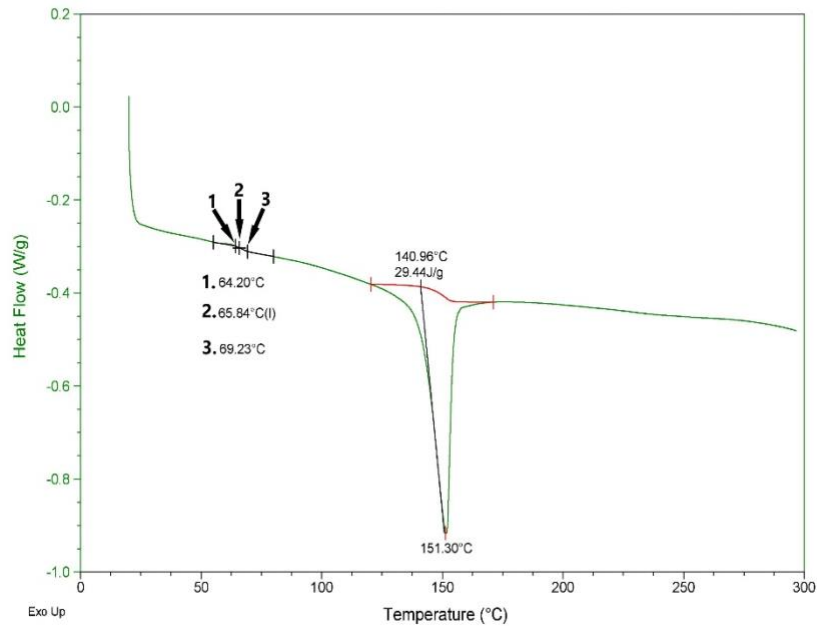
## Calorimetría Diferencial de Barrido

En este apartado se muestran los termogramas, el cálculo del porcentaje de cristalinidad y, en tablas, los parámetros descritos en el desarrollo experimental, incluidos los puntos de inicio de las curvas, el punto donde sucede un cambio de fase (onset), puntos medios o máximos de las curvas y los puntos que representan el fin de las curvas estudiadas.

Sample: PLA  
Size: 3.5400 mg

DSC

Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

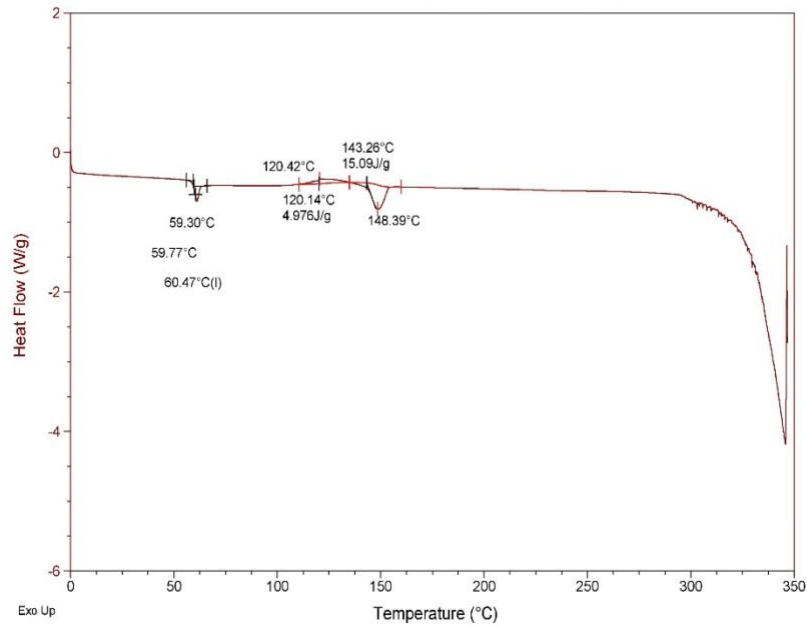


Termograma 1. Muestra "PLA"

Sample: Sin rodillo  
Size: 3.3200 mg

DSC

Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

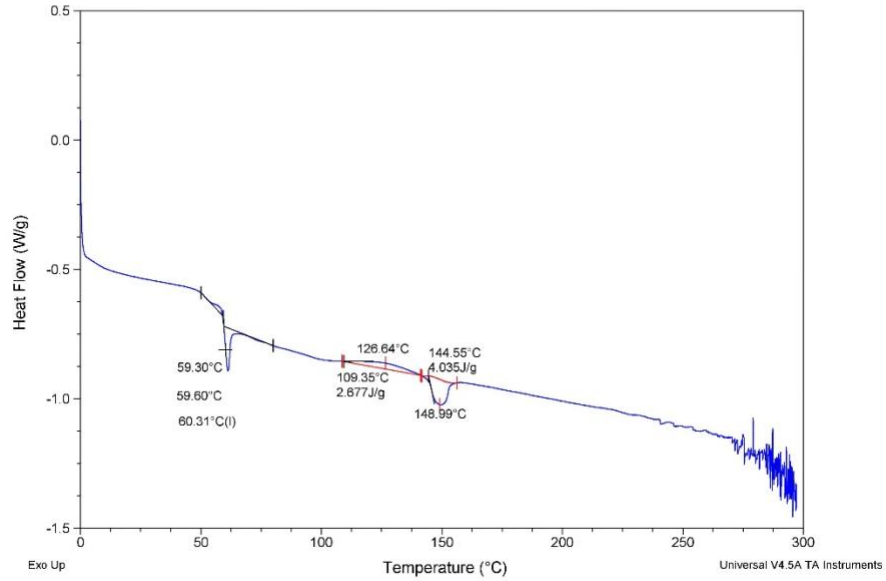


Termograma 2. Muestra "Sin rodillos"

Sample: 40nm DSC N2 10 13MAR19  
Size: 1.3400 mg

DSC

File: C:\DSC\40nm DSC N2 10 13MAR19.001  
Operator: E  
Run Date: 13-Mar-2019 11:39  
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

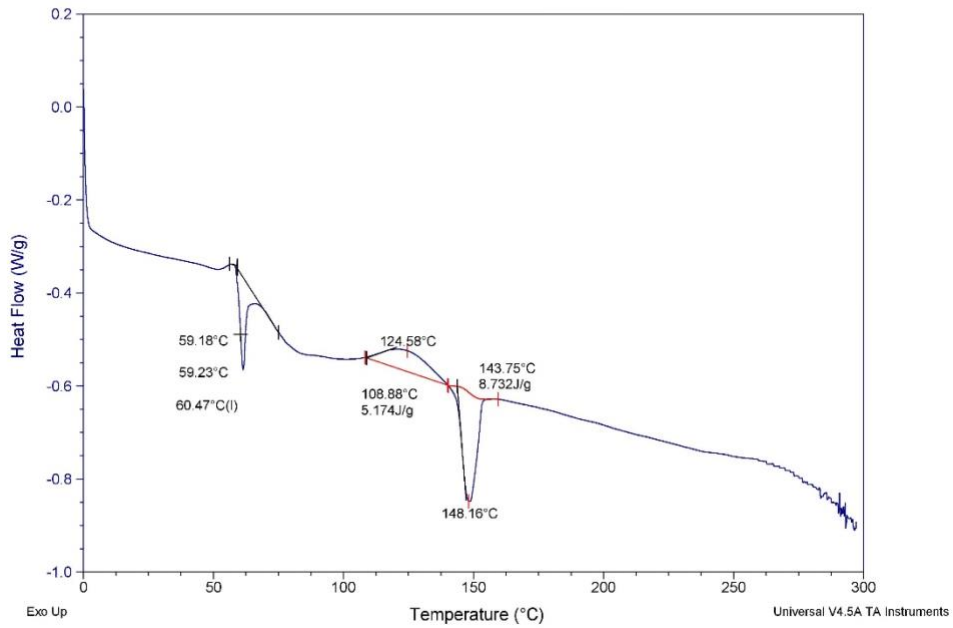


Termograma 3. Muestra "40um"

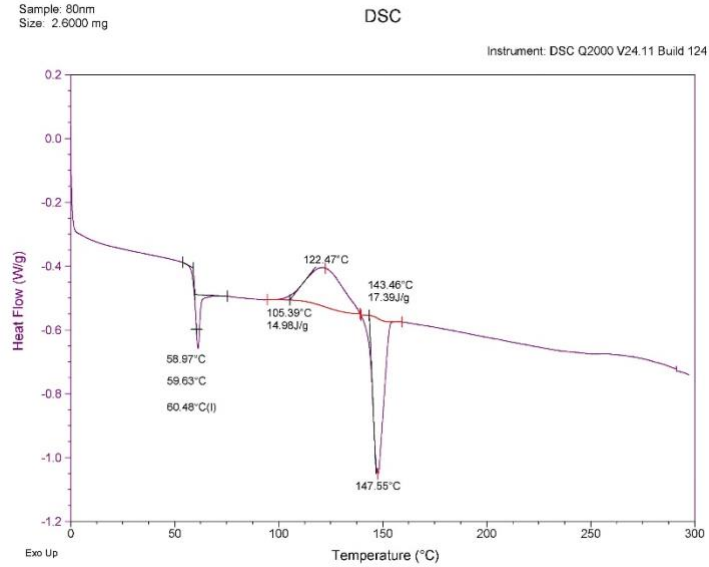
Sample: 60nm DSC N2 10 13MAR19  
Size: 2.1900 mg

DSC

File: C:\DSC\60nm DSC N2 10 13MAR19.001  
Operator: E  
Run Date: 13-Mar-2019 12:21  
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124



Termograma 4. Muestra "60um"



**Tabla 12. Temperatura de transición vítrea de las muestras de PLA**

	Tipo de muestra				
	PLA	Sin Rodillos	40µm	60µm	80µm
Onset [°C]	64.2	59.3	59.3	59.18	58.97
Punto Medio [°C]	<b>65.84</b>	<b>60.47</b>	<b>60.31</b>	<b>60.47</b>	<b>60.48</b>
Fin [°C]	69.23	59.77	59.6	59.23	59.63
Altura [W/g]	0.0123	0.07682	0.03838	0.005342	0.08352
Cp [J/(g°C)]	0.0739	0.4624	0.2303	0.03207	0.5011

**Tabla 13. Temperatura de cristalización de las muestras de PLA**

	Tipo de muestra de PLA				
	PLA	Sin Rodillos	40µm	60µm	80µm
Inicio	-	110.46	108.64	108.32	94.45
Onset [°C]	-	120.14	109.35	108.88	105.39
Punto Máximo [°C]	-	<b>120.42</b>	<b>126.64</b>	<b>124.58</b>	<b>122.47</b>
Fin [°C]	-	134.84	141.25	140.07	139.15
Entalpía [J/g]	-	4.976	2.677	5.174	14.98

**Tabla 14. Temperatura de fusión de las muestras de PLA**

	Tipo de muestra de PLA				
	PLA	Sin Rodillos	40µm	60µm	80µm
Inicio	-	135	141.64	140.33	139.46
Onset [°C]	-	143.26	144.55	143.75	143.46
Punto Máximo [°C]	-	<b>148.39</b>	<b>148.99</b>	<b>148.16</b>	<b>147.55</b>
Fin [°C]	-	160	156.17	159.41	159.25
Entalpía [J/g]	-	15.09	4.035	8.732	17.39

A continuación, se encuentra el cálculo del porcentaje de cristalinidad de todas las muestras estudiadas y una tabla resumen de los resultados.

- Muestra “PLA”
  - Cálculo del porcentaje de cristalinidad.

$$\%C = \frac{[\Delta H_m - \Delta H_c]}{\Delta H_m^\circ} * 100$$

$$\%C = \frac{29.44 \left[ \frac{J}{g} \right]}{93.7 \left[ \frac{J}{g} \right]} * 100 = 31.44\%$$

- Muestra “Sin rodillos”
  - Cálculo del porcentaje de cristalinidad

$$\%C = \frac{[\Delta H_m - \Delta H_c]}{\Delta H_m^\circ} * 100$$

$$\%C = \frac{15.09 \left[ \frac{J}{g} \right] - 4.976 \left[ \frac{J}{g} \right]}{93.7 \left[ \frac{J}{g} \right]} * 100 = 10.79\%$$

- Muestra “40µm”

- Cálculo del porcentaje de cristalinidad

$$\%C = \frac{[\Delta H_m - \Delta H_c]}{\Delta H_m^\circ} * 100$$

$$\%C = \frac{4.035 \left[ \frac{J}{g} \right] - 2.677 \left[ \frac{J}{g} \right]}{93.7 \left[ \frac{J}{g} \right]} * 100 = 1.44\%$$

- a) Muestra “60µm”

- Cálculo del porcentaje de cristalinidad

$$\%C = \frac{[\Delta H_m - \Delta H_c]}{\Delta H_m^\circ} * 100$$

$$\%C = \frac{8.732 \left[ \frac{J}{g} \right] - 5.174 \left[ \frac{J}{g} \right]}{93.7 \left[ \frac{J}{g} \right]} * 100 = 3.8\%$$

- b) Muestra “80µm”

- Cálculo del porcentaje de cristalinidad

$$\%C = \frac{[\Delta H_m - \Delta H_c]}{\Delta H_m^\circ} * 100$$

$$\%C = \frac{17.39 \left[ \frac{J}{g} \right] - 14.98 \left[ \frac{J}{g} \right]}{93.7 \left[ \frac{J}{g} \right]} * 100 = 2.57\%$$

**Tabla 15. Porcentaje de cristalinidad**

	Muestra				
	PLA	Sin Rodillos	40µm	60µm	80µm
%Cristalinidad	31.44	10.79	1.44	3.8	2.57

## Obtención del material bicapa

Primero se trató de adherir el papel a la película mientras se extruía el PLA, de este modo se aprovecharía la alta temperatura de las películas para poder adherirse con el papel. Los resultados de este ensayo fueron fallidos porque las películas se quedaban pegadas al rodillo enfriador y no al sustrato papel. Se hizo después un ensayo donde se usó el jalador de películas para adherir el PLA con el papel, los resultados fueron negativos debido a que, al usar el equipo a su temperatura máxima, 120°C no se logró el anclaje mecánico deseado. Dicho esto, se optó por seguir el ensayo donde se usa la plastificadora para adherir los sustratos.

En las tablas 16 a 34 se reportan los criterios de evaluación para reducir el número de muestras al momento de realizar las pruebas de pelado, se realizaron tres pruebas preliminares por cada caso de obtención del material PLA-PAPEL. En la ilustración 36 se observan las muestras que sustentan a los criterios presentados, cada círculo resalta la zona de falla de cada caso.

- a) **SI**, es decir, falla por ruptura del sustrato papel.
- b) **SI, resaltado de amarillo**, es decir, falla por ruptura del sustrato papel, habrá zonas donde el papel se rompe y otras donde no se adhiere.
- c) **SI, Resaltado de verde**, es decir, falla por ruptura del sustrato PLA.
- d) **NO**, es decir, falla por adhesión.

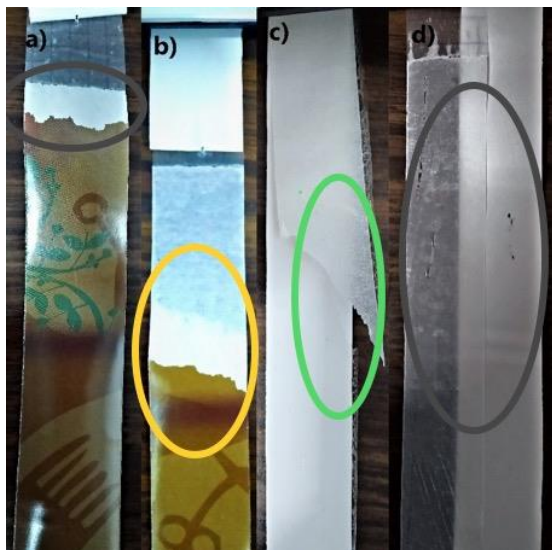


Ilustración 36. Mecanismos de falla en el material



Tabla 16. Prueba preliminar de adhesión con papel brillante.

Grosor = 40 $\mu$ m	P = 326.53Pa	150°C		160°C		170°C	
5 laminaciones		NO	NO	NO	NO	SI	SI
		NO		NO		SI	
6 laminaciones		SI	NO	SI	NO	NO	NO
		NO		NO		SI	
7 laminaciones		NO	NO	NO	NO	SI	SI
		NO		NO		SI	

Tabla 17. Prueba preliminar de adhesión con papel brillante.

Grosor = 40 $\mu$ m	P = 653.06Pa	150°C		160°C		170°C	
5 laminaciones		SI	NO	SI	NO	SI	SI
		NO		NO		SI	
6 laminaciones		NO	SI	NO	NO	SI	NO
		NO		NO		SI	
7 laminaciones		NO	NO	NO	NO	SI	NO
		NO		NO		NO	

Tabla 18. Prueba preliminar de adhesión con papel brillante.

Grosor = 40 $\mu$ m	P = 897.95Pa	150°C		160°C		170°C	
5 laminaciones		SI	SI	SI	NO	SI	SI
		SI		SI		NO	
6 laminaciones		SI	NO	SI	NO	SI	SI
		SI		NO		NO	
7 laminaciones		SI	NO	SI	NO	SI	SI
		NO		NO		SI	

Tabla 19. Prueba preliminar de adhesión con papel brillante.

Grosor = 60 $\mu$ m	P = 326.53Pa	150°C		160°C		170°C	
5 laminaciones		SI	SI	SI	SI	SI	SI
		SI		SI		NO	
6 laminaciones		SI	SI	SI	SI	SI	SI
		SI		SI		SI	
7 laminaciones		SI	SI	SI	SI	SI	SI
		NO		NO		SI	

Tabla 20. Prueba preliminar de adhesión con papel brillante.

Grosor = 60µm		P = 653.06Pa		150°C		160°C		170°C	
5 laminaciones		SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
		SI		SI		SI		SI	
6 laminaciones		SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
		SI		NO		SI		SI	
7 laminaciones		SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
		SI		SI		SI		SI	

Tabla 21. Prueba preliminar de adhesión con papel brillante.

Grosor = 60µm		P = 897.95Pa		150°C		160°C		170°C	
5 laminaciones		SI	SI	SI	SI	SI	NO	SI	NO
		SI		SI		NO		NO	
6 laminaciones		SI	NO	SI	SI	SI	SI	SI	SI
		NO		SI		SI		SI	
7 laminaciones		SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
		SI		SI		SI		SI	

Tabla 22. Prueba preliminar de adhesión con papel brillante.

Grosor = 80µm		P = 326.53Pa		150°C		160°C		170°C	
5 laminaciones		SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
		SI		SI		SI		SI	
6 laminaciones		SI	SI	SI	SI	NO	NO	SI	SI
		SI		SI		NO		NO	
7 laminaciones		SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
		SI		SI		SI		SI	

Tabla 23. Prueba preliminar de adhesión con papel brillante.

Grosor = 80µm		P = 653.06Pa		150°C		160°C		170°C	
5 laminaciones		SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
		SI		SI		SI		SI	
6 laminaciones		SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
		SI		SI		SI		SI	
7 laminaciones		SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
		SI		SI		SI		SI	

Tabla 24. Prueba preliminar de adhesión con papel brillante.

<b>Grosor = 80<math>\mu</math>m      P = 897.95Pa</b>		<b>150°C</b>		<b>160°C</b>		<b>170°C</b>	
<b>5 laminaciones</b>	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
	SI		SI		SI		
<b>6 laminaciones</b>	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
	SI		SI		SI		
<b>7 laminaciones</b>	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
	SI		SI		SI		

Tabla 25. Prueba preliminar de adhesión con papel mate.

<b>Grosor=40<math>\mu</math>m      P=326.53Pa</b>		<b>150°C</b>		<b>160°C</b>		<b>170°C</b>	
<b>5 laminaciones</b>	NO	NO	NO	NO	SI	NO	
	SI		NO		NO		
<b>6 laminaciones</b>	NO	NO	SI	NO	NO	NO	
	NO		NO		NO		
<b>7 laminaciones</b>	NO	NO	NO	NO	SI	NO	
	NO		NO		SI		

Tabla 26. Prueba preliminar de adhesión con papel mate.

<b>Grosor = 40<math>\mu</math>m      P = 653.06Pa</b>		<b>150°C</b>		<b>160°C</b>		<b>170°C</b>	
<b>5 laminaciones</b>	NO	NO	NO	NO	SI	SI	
	NO		NO		NO		
<b>6 laminaciones</b>	NO	NO	NO	NO	NO	NO	
	NO		NO		SI		
<b>7 laminaciones</b>	NO	NO	NO	NO	SI	NO	
	NO		NO		NO		

Tabla 27. Prueba preliminar de adhesión con papel mate.

<b>Grosor = 40<math>\mu</math>m      P = 897.95Pa</b>		<b>150°C</b>		<b>160°C</b>		<b>170°C</b>	
<b>5 laminaciones</b>	NO	NO	NO	NO	SI	SI	
	NO		SI		NO		
<b>6 laminaciones</b>	SI	NO	NO	NO	NO	NO	
	NO		NO		NO		
<b>7 laminaciones</b>	SI	NO	SI	NO	SI	SI	
	SI		NO		SI		

Tabla 28. Prueba preliminar de adhesión con papel mate.

Grosor = 60 $\mu$ m	P = 326.53Pa		150°C		160°C		170°C	
5 laminaciones	SI	SI	SI	SI	NO	SI		
	SI		NO		SI			
6 laminaciones	NO	SI	SI	SI	SI	SI		
	SI		SI		SI			
7 laminaciones	SI	SI	SI	SI	SI	NO		
	NO		NO		SI			

Tabla 29. Prueba preliminar de adhesión con papel mate.

Grosor = 60 $\mu$ m	P = 653.06Pa		150°C		160°C		170°C	
5 laminaciones	SI	SI	NO	SI	SI	NO		
	SI		SI		SI			
6 laminaciones	NO	SI	SI	SI	SI	SI		
	NO		NO		SI			
7 laminaciones	SI	SI	SI	SI	SI	SI		
	SI		SI		SI			

Tabla 30. Prueba preliminar de adhesión con papel mate.

Grosor = 60 $\mu$ m	P = 897.95Pa		150°C		160°C		170°C	
5 laminaciones	NO	NO	NO	NO	SI	SI		
	NO		NO		SI			
6 laminaciones	NO	NO	NO	NO	SI	SI		
	NO		NO		SI			
7 laminaciones	NO	NO	NO	NO	SI	SI		
	NO		NO		SI			

Tabla 31. Prueba preliminar de adhesión con papel mate.

Grosor = 80 $\mu$ m	P = 326.53Pa		150°C		160°C		170°C	
5 laminaciones	SI	SI	SI	SI	SI	SI		
	SI		SI		SI			
6 laminaciones	NO	NO	NO	SI	NO	NO		
	NO		NO		NO			
7 laminaciones	SI	NO	SI	SI	SI	SI		
	SI		NO		SI			

Tabla 32. Prueba preliminar de adhesión con papel mate.

Grosor = 80µm P = 653.06Pa		150°C		160°C		170°C	
5 laminaciones		SI	SI	NO	NO	SI	SI
		SI		NO		SI	
6 laminaciones		NO	NO	SI	SI	SI	SI
		NO		SI		SI	
7 laminaciones		SI	SI	SI	SI	SI	SI
		SI		SI		SI	

Tabla 33. Prueba preliminar de adhesión con papel mate.

Grosor = 80µm P = 897.95Pa		150°C		160°C		170°C	
5 laminaciones		NO	NO	SI	SI	SI	SI
		NO		SI		SI	
6 laminaciones		NO	NO	NO	NO	SI	SI
		NO		NO		SI	
7 laminaciones		NO	NO	NO	NO	SI	SI
		NO		NO		SI	

## Pruebas mecánicas al material PLA-Papel

De cada caso se ensayaron 8 muestras en el equipo para pruebas mecánicas mostrado en la ilustración 37, la fuerza de adhesión lograda se muestra en la tabla 34 así como las gráficas resultado de los ensayos. Las **celdas resaltadas de color rojo** son aquellas que **fallaron por adhesión** y las **resaltadas de gris** aquellas que **fallaron por ruptura del sustrato**.

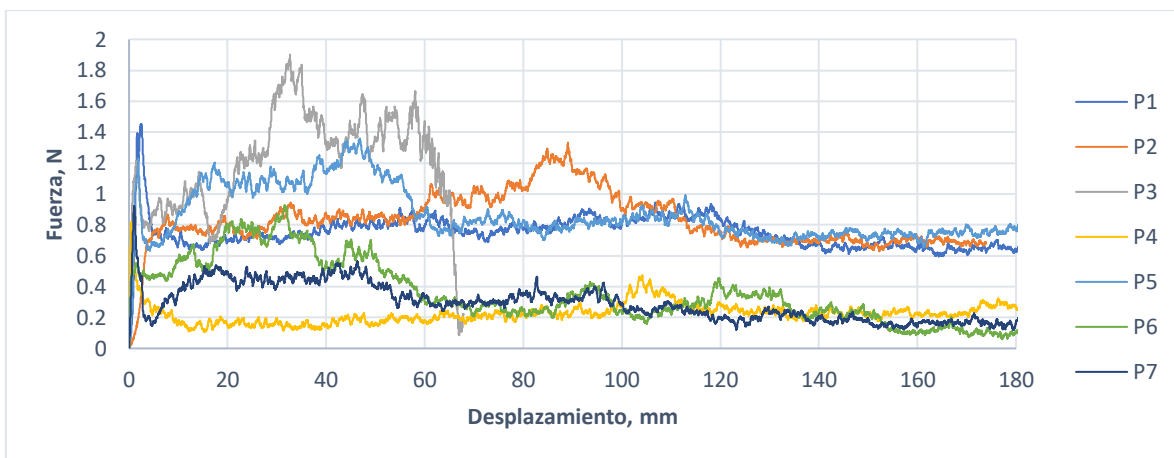
Tabla 34. Resumen de resultados de pruebas de adhesión. Unidades en Newtons

P=897.95Pa, T=170°C		5 laminaciones		6 laminaciones		7 laminaciones	
40µm		1.45	1.33	1.41	1.84	1.46	2.63
		1.9	0.82	1.19	0.78	1.93	2.91
		1.36	0.93	0.54	1.04	2.9	2.7
		0.92	--	0.59	0.62	4.84	0.51
60µm		2.03	0.92	3.33	3.64	2.69	1.86
		1.99	1.71	2.67	2.99	1.49	3.02
		2.62	0.40	2.57	1.06	2.37	2.56
		1.91	2.07	1.41	2.87	2.16	2.66



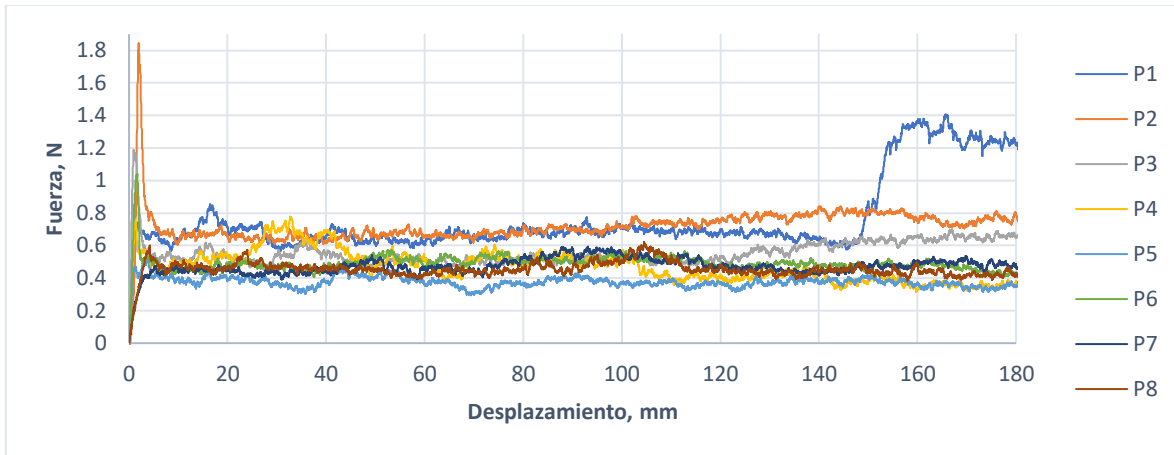
Ilustración 37. Equipo para pruebas mecánicas Shimadzu modelo: AGS-X 10kN

El primer caso expuesto en la gráfica 1 cuyas características del PLA son  $40\mu\text{m}$  y 5 laminaciones, solamente la muestra P1 tuvo una sola falla por ruptura del sustrato, el resto de las muestras sufrieron falla por adhesión.



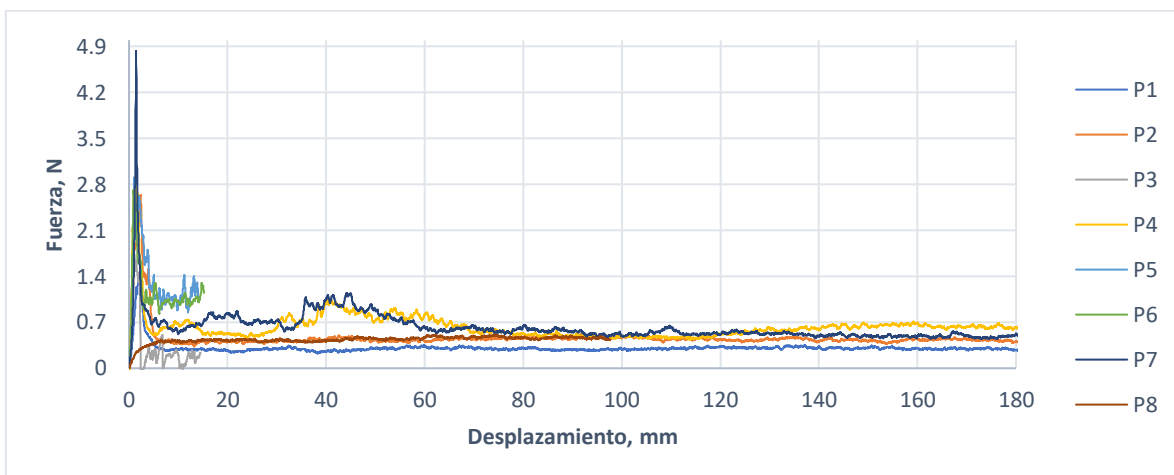
Gráfica 1. Fuerza vs Desplazamiento 1 para la muestra de 40 micras y 5 laminaciones

Como segundo caso en la gráfica 2 cuyas características del PLA son  $40\mu\text{m}$  y 6 laminaciones, solamente la muestra P1 falló por ruptura del sustrato, pero sucedió al final la prueba. El resto de las muestras sufrieron falla por adhesión.



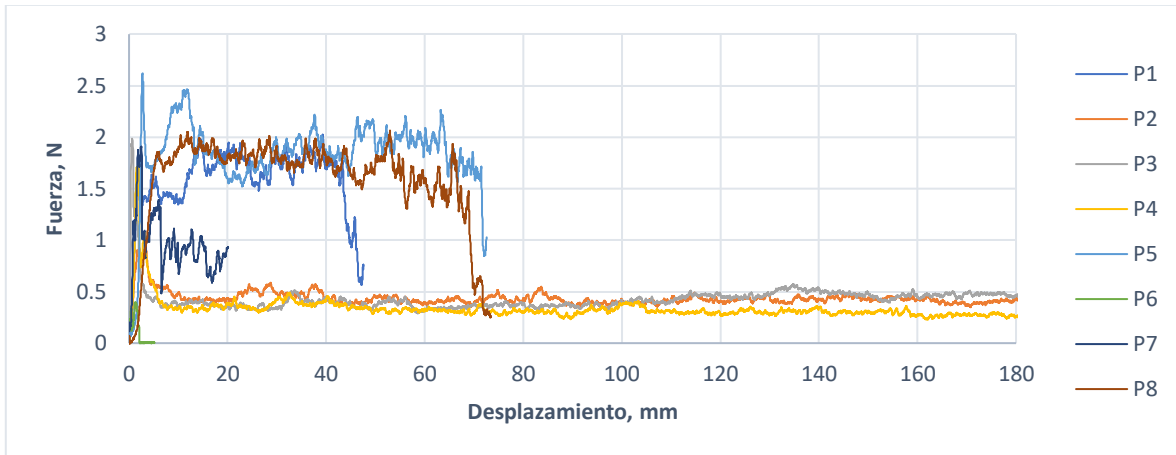
Gráfica 2. Fuerza vs Desplazamiento 2 para la muestra  $40\mu\text{m}$  y 6 laminaciones

En la gráfica 3 cuyas características del PLA son  $40\mu\text{m}$  y 7 laminaciones, las muestras P3, P5 y P6 fallaron por ruptura del sustrato. El resto de las muestras sufrieron falla por adhesión.



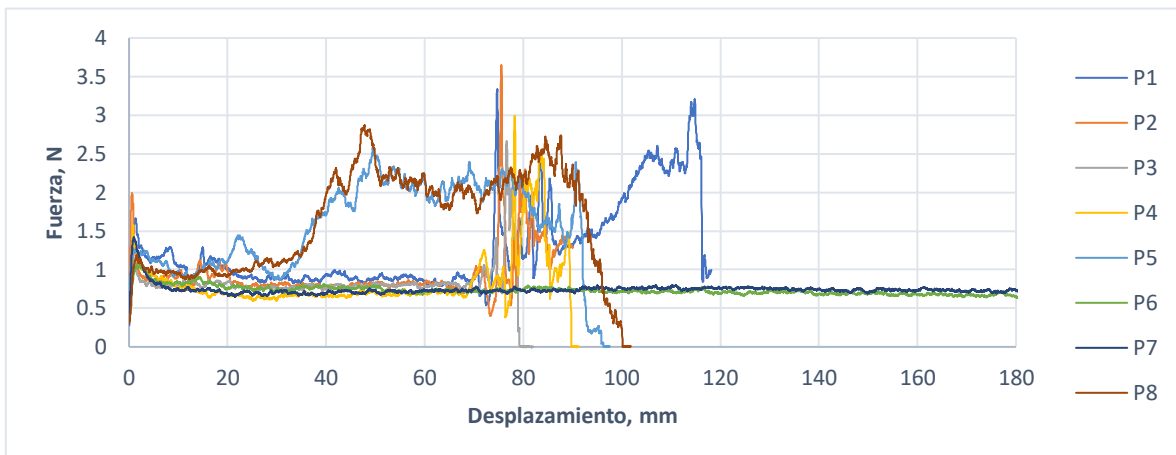
Gráfica 3. Fuerza vs Desplazamiento 3 para la muestra  $40\mu\text{m}$  y 7 laminaciones

En la gráfica 4 cuyas características del PLA son  $60\mu\text{m}$  y 5 laminaciones, las muestras P1, P5, P6, P7 y P8 fallaron por ruptura del sustrato. El resto de las muestras sufrieron falla por adhesión.



Gráfica 4. Fuerza vs Desplazamiento 4 para la muestra  $60\mu\text{m}$  y 5 laminaciones

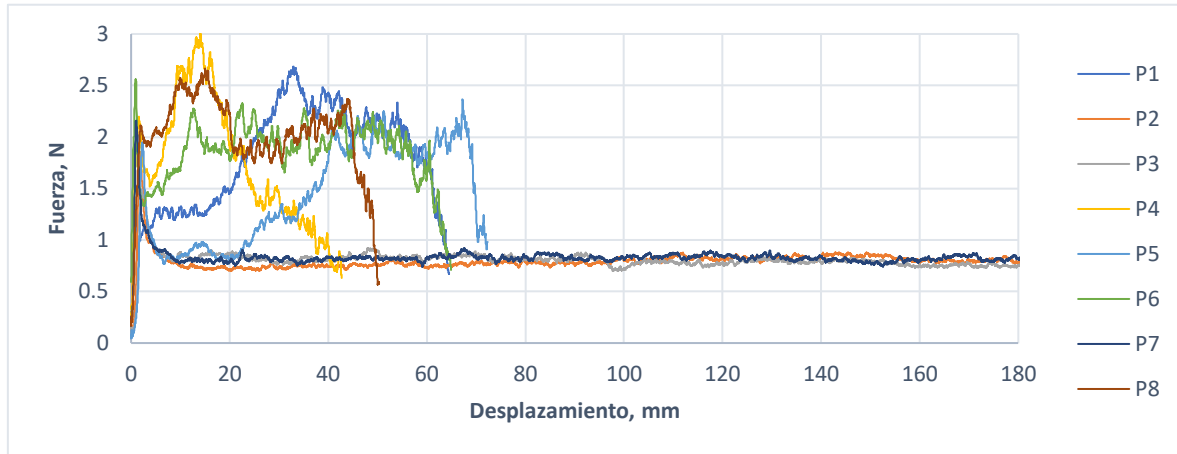
En la gráfica 5 cuyas características del PLA son  $60\mu\text{m}$  y 6 laminaciones, las muestras P1, P2, P3, P4, P5 y P8 fallaron por ruptura del sustrato. El resto de las muestras sufrieron falla por adhesión.



Gráfica 5. Fuerza vs Desplazamiento 5 para la muestra  $60\mu\text{m}$  y 6 laminaciones



En la gráfica 6 cuyas características son  $60\mu\text{m}$  y 7 laminaciones, las muestras P1, P4, P5, P6 y P8 fallaron por ruptura del sustrato. El resto de las muestras sufrieron falla por adhesión.



Gráfica 6. Fuerza vs Desplazamiento 6 para la muestra  $60\mu\text{m}$  y 7 laminaciones

## VII. Análisis de resultados

Se determinó que el perfil de temperatura adecuado para extruir películas de PLA, de diferentes grosores, en una máquina de extrusión marca Vulcano con capacidad de 30 kg/h, con un husillo de 4.97cm de diámetro y una relación L/D de 21:1 es:

- Alimentación: 90°C
- Compresión: 110°C
- Dosificación: 140°C
- Dado: 160°C

Con las velocidades de extrusión en un rango de 1.46rpm a 5.25rpm y un rango de velocidades de arrastre de 1.625cm/s a 12.375cm/s, se obtuvieron 4 grosores cuyas medidas promedio fueron de: 15 $\mu$ m, 40 $\mu$ m, 60 $\mu$ m y 80 $\mu$ m, las características de las películas obtenidas se listan a continuación.

- Grosor de 15 $\mu$ m: La película es muy delgada y fácil de romper mientras se enrolla. La zona donde se rompe la película coincide con alguna de las líneas de flujo. El análisis estadístico indica que el rango de grosores es en promedio de 13 $\mu$ m, el error típico es menor a un micrómetro y el grosor tiende a ser mayor a la media.
- Grosor de 40 $\mu$ m: Este tipo de películas es adecuado para ser extruido debido a la facilidad de manipulación durante el proceso de extrusión. Se empiezan a notar las líneas del flujo, no se presenta arrugas o manchas negras debido a la degradación del PLA. Los grosores son cercanos a 35 $\mu$ m, pero tienden a ser mayores a este valor. El rango de los espesores es de 13 $\mu$ m.
- Grosor de 60 $\mu$ m: En este caso, las películas se extruyen de manera sencilla, las líneas del flujo son muy marcadas y se presentan arrugas muy pequeñas debido al paso de la película por los rodillos. Los espesores son muy cercanos a 60 $\mu$ m, los valores tienden a ser mayores a la media indicada.

- Grosor 80 $\mu\text{m}$ : La extrusión del material no es la adecuada, si la velocidad de arrastre está al 80% de su capacidad máxima, por lo que en este caso se usó la velocidad máxima, las líneas del flujo son muy marcadas y al enrollar el material, éste tiende a doblarse en el sentido de la extrusión. Las arrugas tienden a marcarse debido al paso de los rodillos. El grosor de las películas es muy cercano a 78 $\mu\text{m}$  y los valores tienden a ser menor a la media.

Las imágenes por SEM y por AFM muestran las películas de 40 $\mu\text{m}$  con una topografía lisa y con concentraciones pequeñas de zonas de alta rugosidad. Se observan en la imagen del SEM, poros, (15 poros en su totalidad), pero la concentración de poros en el área de la fotografía que es de 120 $\mu\text{m}^2$ , lo cual es muy poca en comparación de la concentración de poros en las películas de 80 $\mu\text{m}$ , donde se detectaron 35 poros, este comportamiento se encuentra en las tablas 10 y 12.

Las líneas de flujo en las películas de 40 $\mu\text{m}$  son uniformes y paralelas al sentido del flujo indicando la uniformidad de éste a lo largo del proceso. Los relieves que forman parte de la zona de alta rugosidad no superan las 5.34 $\mu\text{m}^2$ . Los poros tienen un tamaño promedio de 2.57 $\mu\text{m}^2$  y cubren un 0.2% de la zona evaluada. El que los poros sean grandes compensa la topografía lisa de la superficie, en consecuencia, el valor de la rugosidad promedio de estas películas no baja.

En este tipo de películas se obtuvo el menor porcentaje de cristalinidad, este factor predomina sobre la rugosidad al momento en que se adhiere el material con el papel.

En las películas de 60 $\mu\text{m}$  se observa las líneas de flujo, las cuales están separadas separadas. Hay una mayor presencia de zonas con mayor rugosidad y los relieves son más grandes que en el caso de las películas de 40 $\mu\text{m}$ . Cabe señalar que las zonas de mayor rugosidad están orientadas en el sentido de la extrusión.

Pese a no verse poros en las imágenes se especula que sí están presentes, solamente no se observan en las zonas en las que se tomaron las fotografías, lo que puede indicar que la concentración de los poros es menor o igual a la concentración presente en las películas de 40 $\mu\text{m}$ . La topografía es muy irregular y

los relieves se encuentran en la mayoría de la zona analizada, en consecuencia, la rugosidad se eleva casi al doble comparándola con el caso anterior.

De los tres grosores evaluados mediante calorimetría diferencia de barrido (DSC), la película de 60 $\mu$ m tuvo el mayor porcentaje de cristalinidad de todas las películas, y una rugosidad alta al ser comparado con la película 40 $\mu$ m. Relacionando estas variables, la rugosidad influye en gran medida en la adhesión con el papel y la cristalinidad del PLA queda como variable secundaria.

Es probable que la orientación del flujo en las películas de 80 $\mu$ m no se haya observado, ya que la muestra está muy rayada, esto se le atribuye al manejo de las muestras durante su corte y preparación para las diferentes pruebas.

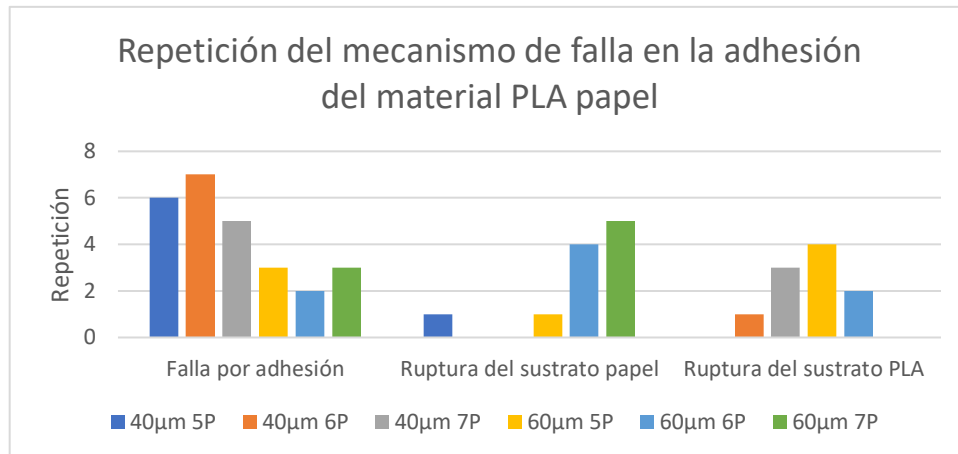
La información más importante en el caso de las películas de 80 $\mu$ m, es que la cantidad de poros es 2 veces más grande que las películas de 40 $\mu$ m y se encuentran dispersos en toda el área analizada. Las películas de 80 $\mu$ m son las que tienen mayor rugosidad y se le atribuye esto a la concentración de los poros en un área pequeña y a que la muestra se encontraba rayada.

De los resultados de DSC sobresale que el proceso de extrusión afecta al porcentaje de cristalinidad y a la entalpía de cristalización y fusión. Las distintas temperaturas evaluadas son muy parecidas en todos los casos.

En la gráfica 7 se puede observar la repetición del tipo de fractura, cuando se ensayaron las muestras "40 $\mu$ m 5P" los resultados de la octava muestra no se guardaron debido a un error en el equipo de pruebas mecánicas, por lo tanto, se ensayaron 47 probetas:

- De las 47 muestras ensayadas 26 muestras fallaron por adhesión: 18 de las muestras con películas de 40 $\mu$ m y 8 de las muestras con películas de 60 $\mu$ m.
- De las 47 muestras ensayadas 11 muestras fallaron por ruptura del sustrato papel: 1 de las muestras con películas de 40 $\mu$ m y 10 de las muestras con películas de 60 $\mu$ m.

- De las 47 muestras ensayadas 10 muestras fallaron por ruptura del sustrato PLA: 4 de las muestras con películas de 40µm y 6 de las muestras con películas de 60µm.



*Gráfica 7 Mecanismos de falla en las probetas ensayadas*

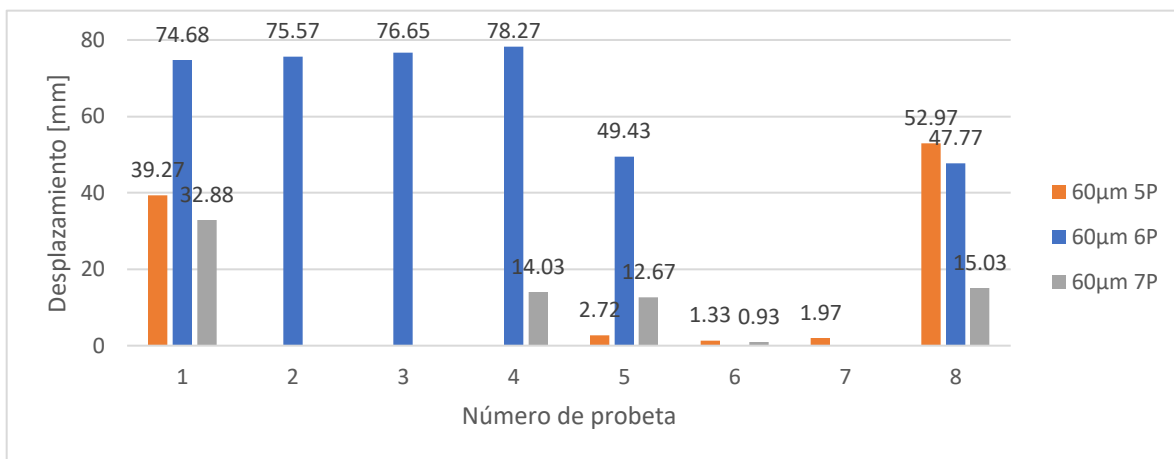
En el material bicapa con película de 40µm predomina la falla por adhesión. En el material con película de 60µm predomina la falla por ruptura del sustrato. Como se busca que el material bicapa falle por ruptura del sustrato, solamente se analiza el material que tiene películas de 60µm.

De las tres opciones ensayadas del material con película de 60µm se necesita decidir cuál es el definitivo. El material con 6 laminaciones falla con una fuerza de adhesión promedio de 2.57N, le sigue el material con 7 laminaciones con una fuerza promedio de 2.35N y al último el material con 5 laminaciones, que falla con 1.71N de fuerza.

El material bicapa con 6 laminaciones registró la mayor fuerza de adhesión, pero los sustratos fallan después de 67mm en promedio, como se puede ver en la gráfica 8. Un indicador de que el anclaje mecánico es bueno es que los sustratos fallen al inicio del ensayo. Como el material bicapa con 6 laminaciones no tiene este comportamiento, se descarta la opción de elegirlo como material final.

Es preferible evitar escoger el material con 5 laminaciones porque la fuerza de adhesión es 33.54% más pequeña que la máxima fuerza registrada incluso si los sustratos fallan a una distancia promedio de 19mm.

Finalmente, el material que se escoge es el que tiene 7 laminaciones, los sustratos fallaron a una distancia promedio menor a 15mm y la fuerza de adhesión es solo 8.42% más baja que la máxima registrada. En la gráfica 8 se puede observar estos comportamientos y en la tabla 35 se encuentran las propiedades del material PLA-PAPEL seleccionado.



Gráfica 8 Inicio de la falla en las probetas seleccionadas

**Tabla 35. Resumen de las propiedades del material seleccionado**

Propiedad		Propiedad	
Espesor del sustrato papel, µm	90	Tg, °C	60.47
Espesor del sustrato PLA, µm	60	Tc, °C	124.58
Topografía del PLA	Irregular	Tm, °C	148.16
Rugosidad promedio, nm	170.928	%C	3.80
Rugosidad RMS, nm	195.389	Fuerza de adhesión promedio, con ruptura del sustrato, N	2.35

En el trabajo “Análisis e implementación del proceso de fabricación para una película biodegradable empleada en empaques multicapa” (Vargas, 2015) y en el trabajo “Estudio de biodegradabilidad de un material bicapa” (Rivera, 2017) se realizaron pruebas de pelado al material bicapa. Los resultados reportados comparados con el de este trabajo realizado fueron mejorados considerablemente debido a que el tiempo de secado, la extrusión de la película con diferentes grosores y el anclaje mecánico de la película con el papel fueron definidos con mayor precisión. En la tabla 36 se muestra una comparación de la fuerza de adhesión del material reportadas anteriormente, así como la temperatura a la que se adhirió la película con el papel y, el grosor de la película.

*Tabla 36. Comparación de trabajos anteriores con el actual.*

	Trabajo 1. (Vargas, 2015)	Trabajo 2. (Rivera, 2017)	Trabajo 3. (González, 2019)
<b>Grosor, <math>\mu\text{m}</math></b>	23	60	60
<b>Temperatura de laminado, <math>^{\circ}\text{C}</math></b>	145	175	170
<b>Fuerza de adhesión máxima, N</b>	1.66	1.01	2.35

Los resultados obtenidos de este trabajo mejoraron un 41.56% respecto al trabajo 1 y 132% respecto al trabajo 2 por otro lado, en el trabajo 2, se registró la fuerza de un empaque convencional de PE-PAPEL que es de 3.93N, pese a no superarse esta fuerza con el material propuesto en este trabajo, la fuerza de adhesión es más baja por un 40.2%.

## VIII. Conclusiones

La adhesión por anclaje mecánico del PLA sobre el papel es principalmente influenciada por la rugosidad y topografía que tienen las películas, medido por microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido; lograr un bajo porcentaje de cristalinidad en las películas de PLA, funciona como un factor secundario para mejorar la adhesión con el papel cuché.

Se determinó la temperatura de cristalización para lograr el máximo porcentaje de cristalinidad del material y para lograr la máxima adhesión fue de 124.6°C.

Se determinó que el tiempo de secado óptimo del material virgen para su extrusión es de 16 horas. Las condiciones ambientales contribuyen a la calidad de extrusión de las películas, la temperatura ambiental debe ser de 23.79°C y la humedad relativa de 25.78%, en caso contrario el PLA se degrada aunque las condiciones del proceso sean las mismas.

El porcentaje de cristalinidad de las películas de PLA disminuye con un enfriamiento súbito de las películas y su paso por el conjunto de rodillos de enfriamiento. La rugosidad es función del grosor de las películas, entre más gruesa sea la película mayor rugosidad tendrá.

La importancia de disminuir el porcentaje de cristalinidad se reflejó en los tres ensayos de adhesión. En el primer ensayo donde se usó el jalador de películas para adherir a los dos sustratos durante la extrusión del PLA, el porcentaje de cristalinidad de las películas era de 10.79% y no se logró el anclaje mecánico.

En cambio, en el tercer ensayo, utilizando primero el jalador de películas para reducir el grosor y después la plastificadora para adherir a los sustratos, el porcentaje de cristalinidad era de 3.8% y si se logró el anclaje mecánico.

La temperatura a la que se adhieren los sustratos influye en una mejor adhesión. Si esta temperatura es menor a la temperatura de fusión del PLA los sustratos no se adhieren. Pero si la temperatura es mayor, los sustratos se empiezan a adherir.



El jalador de películas no es el equipo adecuado para adherir los sustratos. La plastificadora es el equipo que se necesita para este fin, entre más temperatura y laminaciones se apliquen al arreglo PLA-PAPEL, mayor será la adhesión.

Los parámetros temperatura y laminaciones se deben de manejar con mucho cuidado ya que, si los parámetros son más altos a 170°C y 7 laminaciones, los sustratos pierden calidad. El número de laminaciones podría reducirse si la presión ejercida en los rodillos es mayor.

La buena adhesión entre los sustratos se logró con el proceso de extrusión controlado de las películas de PLA, de igual modo se logró conociendo la topografía de estas, ya que con este dato se seleccionó el mecanismo de adhesión adecuado. La forma en que está distribuida la rugosidad en la superficie de la película seleccionada propició el aumento de zonas de contacto y por ende al ser separados los sustratos una redistribución de esfuerzos ocurrió, lo que provocó un aumento en la fuerza de adhesión.

## Bibliografía

1. Allen, K. W. (2005). Theories of adhesion. *Handbook of Adhesion: Second Edition*, 535–538. <https://doi.org/10.1002/0470014229.ch18>
2. American Plastics Council. (1996). UNDERSTANDING PLASTIC FILM: Its Uses, Benefits and Waste Management Options. Retrieved from <https://plastics.americanchemistry.com/Understanding-Plastic-Film/>
3. Anónimo. (2012). Extrusión de lámina y película colada. Retrieved May 6, 2018, from <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2012/04/extrusion-de-lamina-y-pelicula-colada.html>
4. Awaja, F., Gilbert, M., Kelly, G., Fox, B., & Pigram, P. J. (2009). Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 34(9), 948–968. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007>
5. Bhadeshia, H. (1995). Differential scanning calorimetry. *Methods in Molecular Biology*, 40, 191–218. <https://doi.org/10.1385/0-89603-301-5:191>
6. Bhushan, B. (2001). Surface Roughness Analysis and Measurement Techniques Bharat. *Modern Tribology Handbook*, 1, 49–120. <https://doi.org/10.1201/9780849377877>
7. BRITISH STANDARD. (2002). Structural adhesives - T-peel test for flexible-to-flexible bonded assemblies.
8. Butler, J. H., Joy, D. C., Bradley, G. F., & Krause, S. J. (1995). Low-voltage scanning electron microscopy of polymers. *Polymer*, 36(9), 1781–1790. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)90924-Q](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)90924-Q)
9. Cantwell, M., Cantwell, M., & Cardwell, J. (2015). Heat Sealing Fundamentals, Testing, and Numerical Modeling.
10. De, R. R. L., Albuquerque, D. A. C., Cruz, T. G. S., Yamaji, F. M., & Leite, F. L. (2012). Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications. *Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale*. <https://doi.org/10.5772/37583>
11. Description, P. (2009). Heat Sealing. *Handbook of Plastics Joining*, 121–126. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-1581-4.50014-7>

12. Gaurav, K. (2014). Paper Types Explained. Retrieved February 1, 2019, from <https://printingpartners.wordpress.com/2012/05/24/paper-types-explained/>
13. Guillory, P., Deschaines, T., & Henson, P. (2009). Analysis of multi-layer polymer films. *Materials Today*, 12(4), 38–39. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(09\)70112-9](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(09)70112-9)
14. Hutchins, M. (2006). Adhesion to Plastic. *TS&D Industrial Coatings-Radcure*, 7.
15. Kim, K. S., Ando, Y., & Kim, K. W. (2008). The effect of temperature on the nanoscale adhesion and friction behaviors of thermoplastic polymer films. *Nanotechnology*, 19(10). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/10/105701>
16. Morales Moctezuma, M. D. (2014). *Desarrollo de una película de celulosa y polímeros compostables para la elaboración de un empaque biodegradable*. Universidad Nacional Autónoma de México.
17. Nanakoudis, A. (2017). Sample preparation: how sputter coating assists your SEM imaging. Retrieved May 4, 2018, from <http://blog.phenom-world.com/sample-preparation-sputter-coating-sem-imaging>
18. Oxford Advanced Surface. (2019). Surface Energy vs Amorphisation. Retrieved January 25, 2019, from <https://www.oxfordsurfaces.com/resource/surface-energy-vs-amorphisation/>
19. Packham, D. E. (2003). Surface energy, surface topography and adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 23(6), 437–448. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(03\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(03)00068-X)
20. Sin, L. T., Rahmat, A. R., & Rahman, W. A. W. A. (2012). *Poly(lactic acid) : PLA biopolymer technology and applications*. (El Sevier, Ed.). Malaysia: William Archer.
21. Spink, C. H. (2008). Differential Scanning Calorimetry. *Methods in Cell Biology*, 84, 115–141. [https://doi.org/10.1016/S0091-679X\(07\)84005-2](https://doi.org/10.1016/S0091-679X(07)84005-2)
22. Trujillo, Magdalena ; Maciel, A. (2016). *Patente en trámite 2016-015023*. México.
23. Van Der Leeden, M. C., & Frens, G. (2002). Surface properties of plastic materials in relation to their adhering performance. *Advanced Engineering*

- Materials*, 4(5), 280–289. [https://doi.org/10.1002/1527-2648\(20020503\)4:5<280::AID-ADEM280>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1527-2648(20020503)4:5<280::AID-ADEM280>3.0.CO;2-Z)
24. Vargas, J. A. (2015). *Análisis e implementación del proceso de fabricación para una película biodegradable empleada en empaques multicapa*. Universidad Nacional Autónoma de México.
25. Wagner, J. R., Mount, E. M., Giles, H. F., Wagner, J. R., Mount, E. M., & Giles, H. F. (2014a). Sheet and Cast Film. In *Extrusion* (pp. 517–538). <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3481-2.00045-4>
26. Wagner, J. R., Mount, E. M., Giles, H. F., Wagner, J. R., Mount, E. M., & Giles, H. F. (2014b). Troubleshooting Cast Film. In *Extrusion* (pp. 359–363). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3481-2.00030-2>
27. Wake, W. C. (1978). Theories of adhesion and uses of adhesives: a review. *Polymer*, 19(3), 291–308. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(78\)90223-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(78)90223-9)
28. WiTec. (n.d.). Chapter 6. Data Analysis (pp. 92–95).
29. Wolf, R. A. (n.d.). Plastic Surface Modification, 2–12.

## Índice de imágenes

Ilustración 1 Partes de una extrusora de plástico. (Rauwendaal Extrusion Engineering, n.d.) .....	10
Ilustración 2 Línea de proceso de extrusión de películas convencional (Wagner et al., 2014a) .....	11
Ilustración 3 Tipos de dados para películas (Wagner et al., 2014a) .....	12
Ilustración 4 Reducción del ancho de la película (Wagner et al., 2014a) .....	14
Ilustración 5 Máquina extrusora (izquierda) Jalador de películas de plástico (derecha).....	14
Ilustración 6 Vista de la camisa de la extrusora, donde se puede ver las resistencias de tipo banda .....	15
Ilustración 7 Tolva .....	15
Ilustración 8 Dado plano.....	16
Ilustración 9 Unidad de control.....	16
Ilustración 10 Variador de frecuencias .....	16
Ilustración 11 Jalador de películas de plástico .....	17
Ilustración 12 Esquema gráfico de los elementos presentes en la adhesión (Allen, 2005).....	21
Ilustración 13 Descripción gráfica del acoplamiento mecánico (Van Der Leeden & Frens, 2002) .....	22
Ilustración 14 funcionamiento del mecanismo de adhesión por difusión (Van Der Leeden & Frens, 2002).....	23
Ilustración 15 Representación gráfica del sellado térmico.....	24
Ilustración 16 comparación de imagen SEM del mismo material sin recubrimiento (izquierda) y con recubrimiento (derecha) (Nanakoudis, 2017).....	28
Ilustración 17 Representación de las diferentes rugosidades resultado del análisis de una imagen determinada por AFM (De, Albuquerque, Cruz, Yamaji, & Leite, 2012).....	30
Ilustración 18 Curva genérica resultado de una prueba DSC (Bhadeshia, 1995) .	31
Ilustración 19 Sección transversal de un DSC (Spink, 2008) .....	32
Ilustración 20 Tipos de fallas en la adhesión (Allen, 2005).....	33

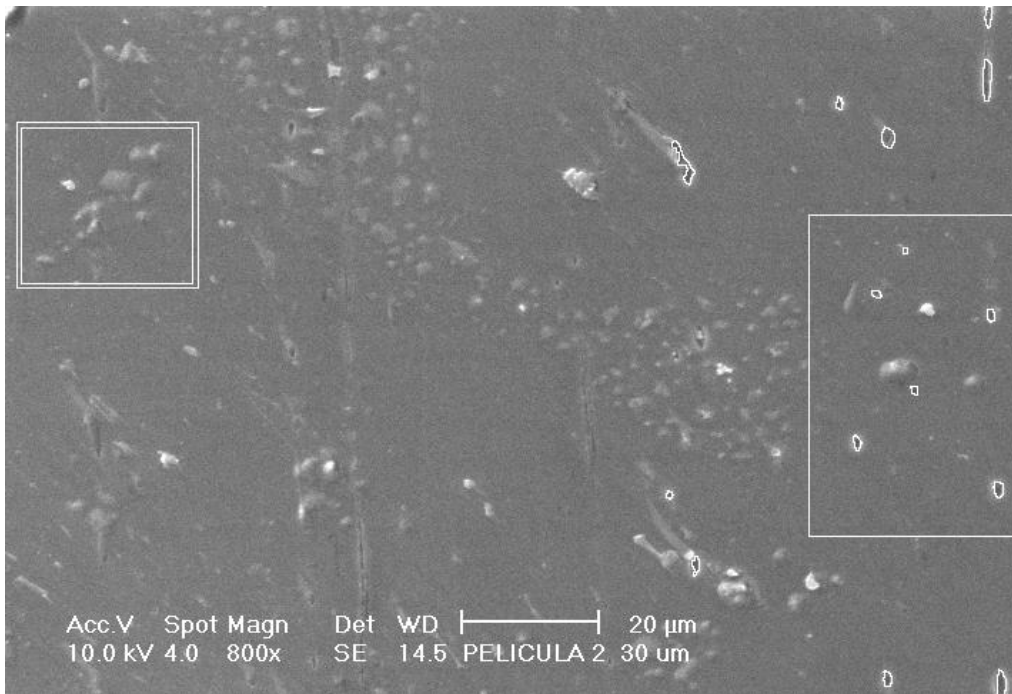
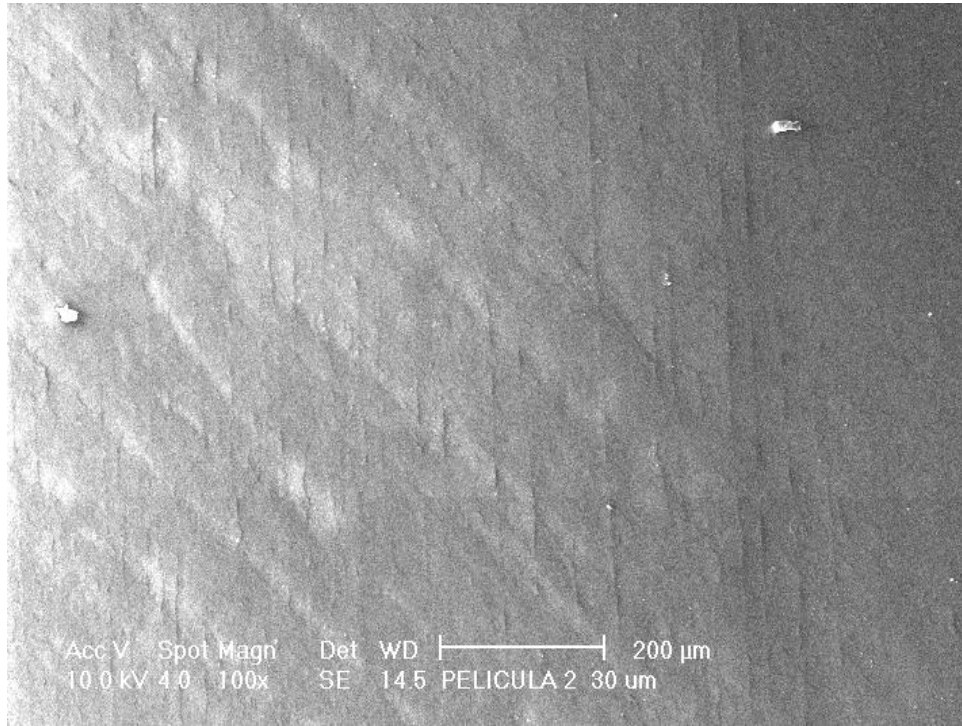
Ilustración 21 Representación de cómo deben de ser las muestras para hacer pruebas de adhesión. (BRITISH STANDARD, 2002) .....	34
Ilustración 22 Medidas de las muestras de PLA extruidas .....	38
Ilustración 23 Muestras de PLA para microscopía de fuerza atómica .....	40
Ilustración 24 Arreglo para formar el material bicapa PLA papel .....	42
Ilustración 25 Rollos de PLA de diferentes grosores .....	45
Ilustración 26 a) Rollo 1, b) Rollo 2, c) Rollo 3, d) Rollo 4 .....	47
Ilustración 27 Separación de líneas de flujo.....	50
Ilustración 28 Elementos de la topografía de películas de 40 $\mu$ m .....	51
Ilustración 29 Selección de partículas en la topografía de la película.....	52
Ilustración 30 Análisis de líneas de flujo y partículas en las películas de 60 $\mu$ m ....	53
Ilustración 31 Vista de la topografía de la muestra a 250x.....	53
Ilustración 32 Topografía de la muestra a 1000x .....	54
Ilustración 33 Partículas separadas en la muestra. ....	55
Ilustración 34 Análisis de la topografía de la muestra.....	56
Ilustración 35 Conteo de poros de la muestra.....	57
Ilustración 36 Mecanismos de falla en el material.....	63
Ilustración 37 Equipo Shimadzu modelo: AGS-X 10kN .....	69

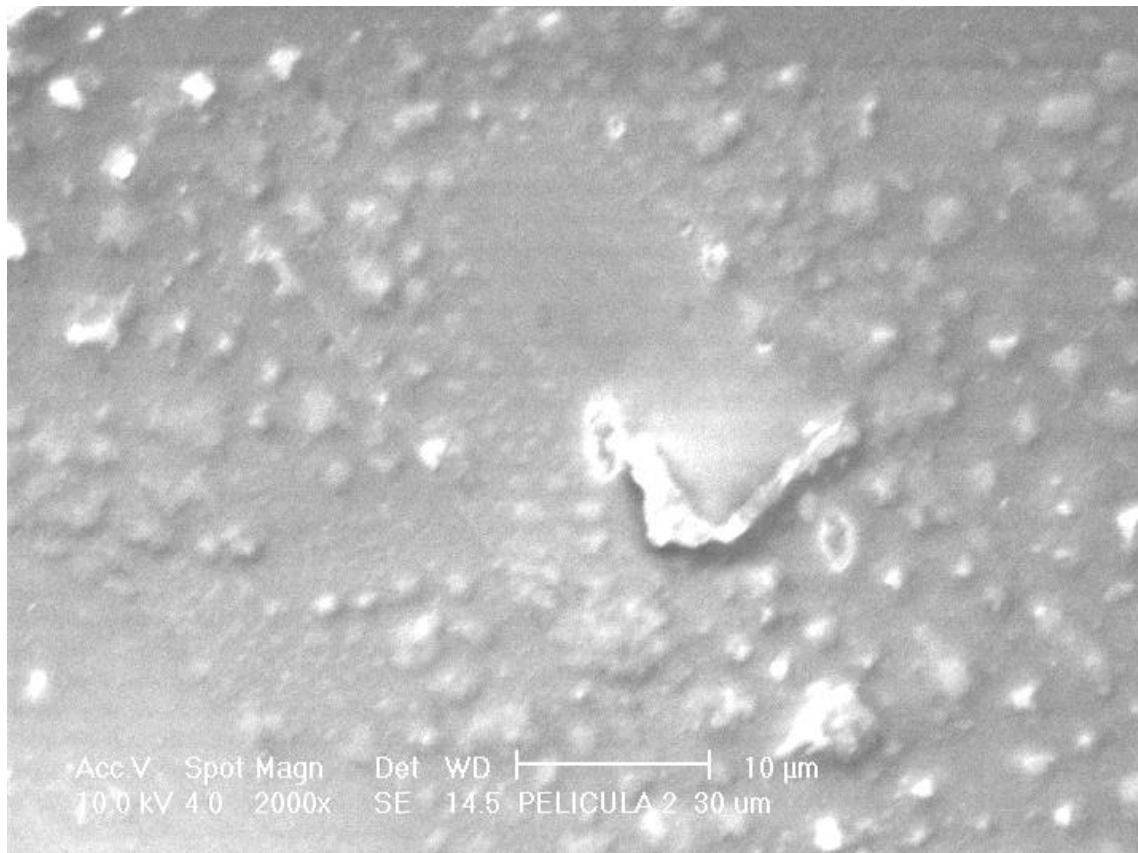
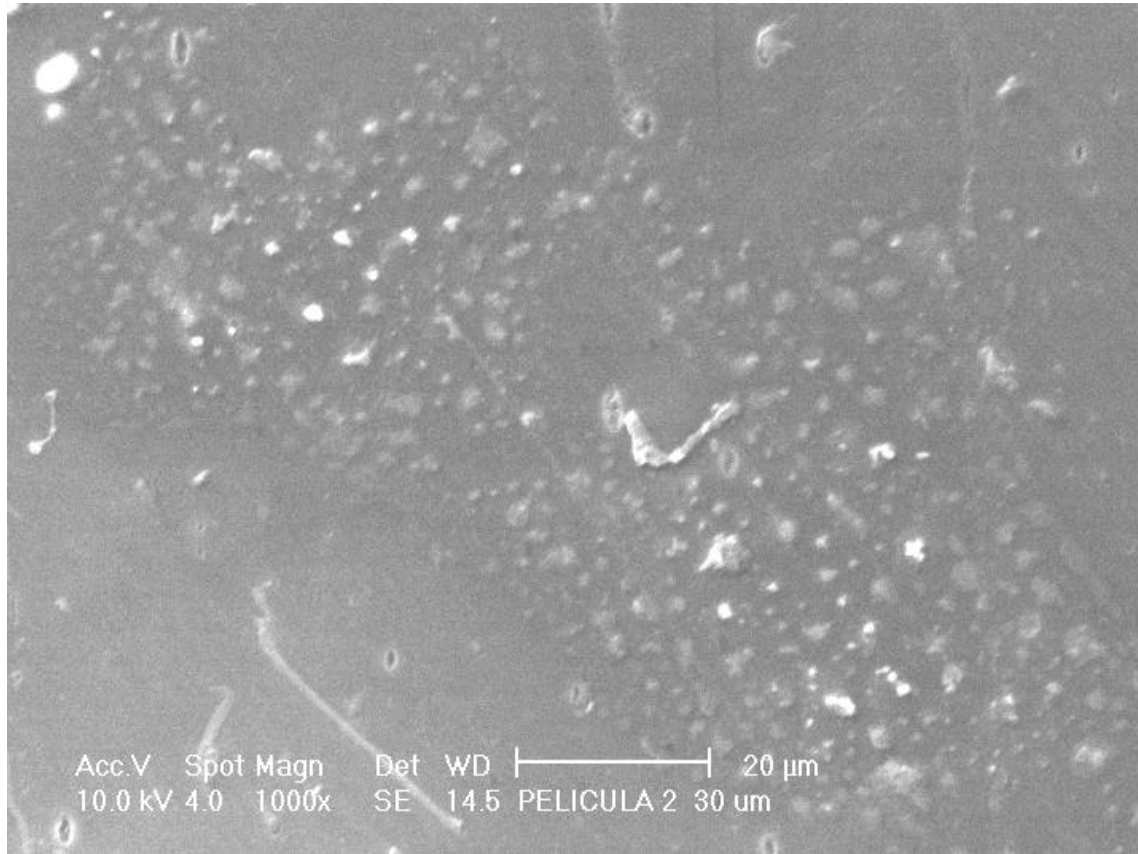
## Índice de gráficas

Gráfica 1 Fuerza vs Desplazamiento 1 para la muestra de 40 micras y 5 laminaciones.....	69
Gráfica 2 Fuerza vs Desplazamiento 2 para la muestra 40 $\mu$ m y 6 laminaciones ..	70
Gráfica 3 Fuerza vs Desplazamiento 3 para la muestra 40 $\mu$ m y 7 laminaciones ..	70
Gráfica 4 Fuerza vs Desplazamiento 4 para la muestra 60 $\mu$ m y 5 laminaciones ..	71
Gráfica 5 Fuerza vs Desplazamiento 5 para la muestra 60 $\mu$ m y 6 laminaciones ..	71
Gráfica 6 Fuerza vs Desplazamiento 6 para la muestra 60 $\mu$ m y 7 laminaciones ..	72
Gráfica 7 Mecanismos de falla en las probetas ensayadas.....	76
Gráfica 8 Inicio de la falla en las probetas seleccionadas .....	77

# Anexo 1 Imágenes SEM

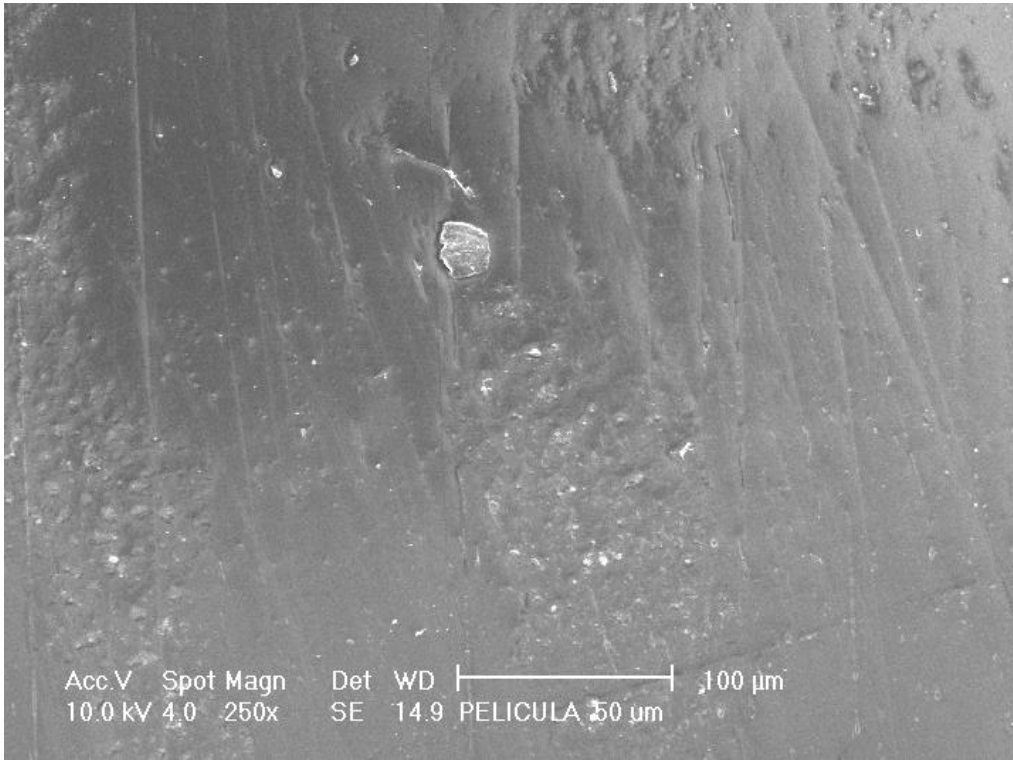
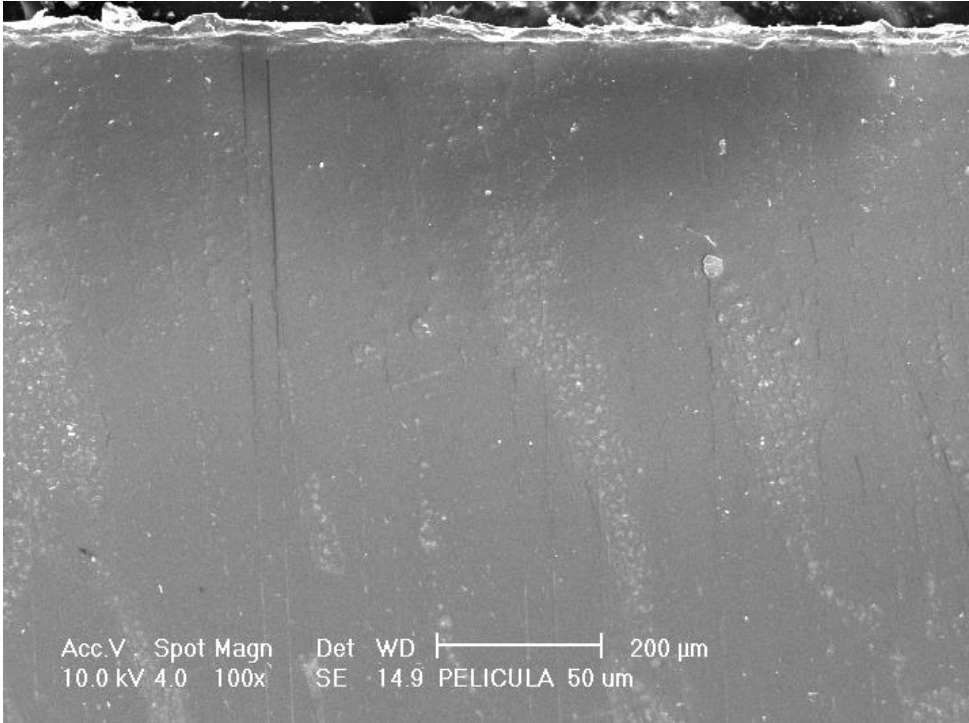
## Muestras de 40µm

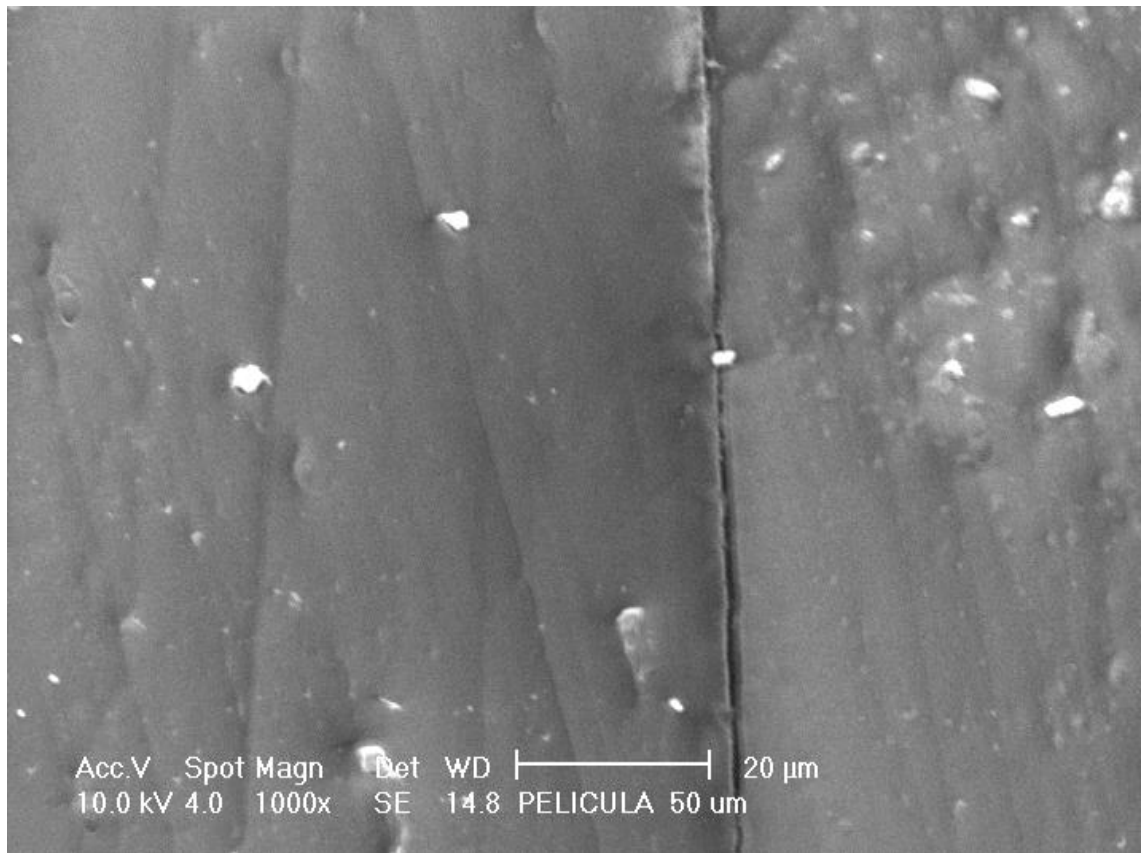
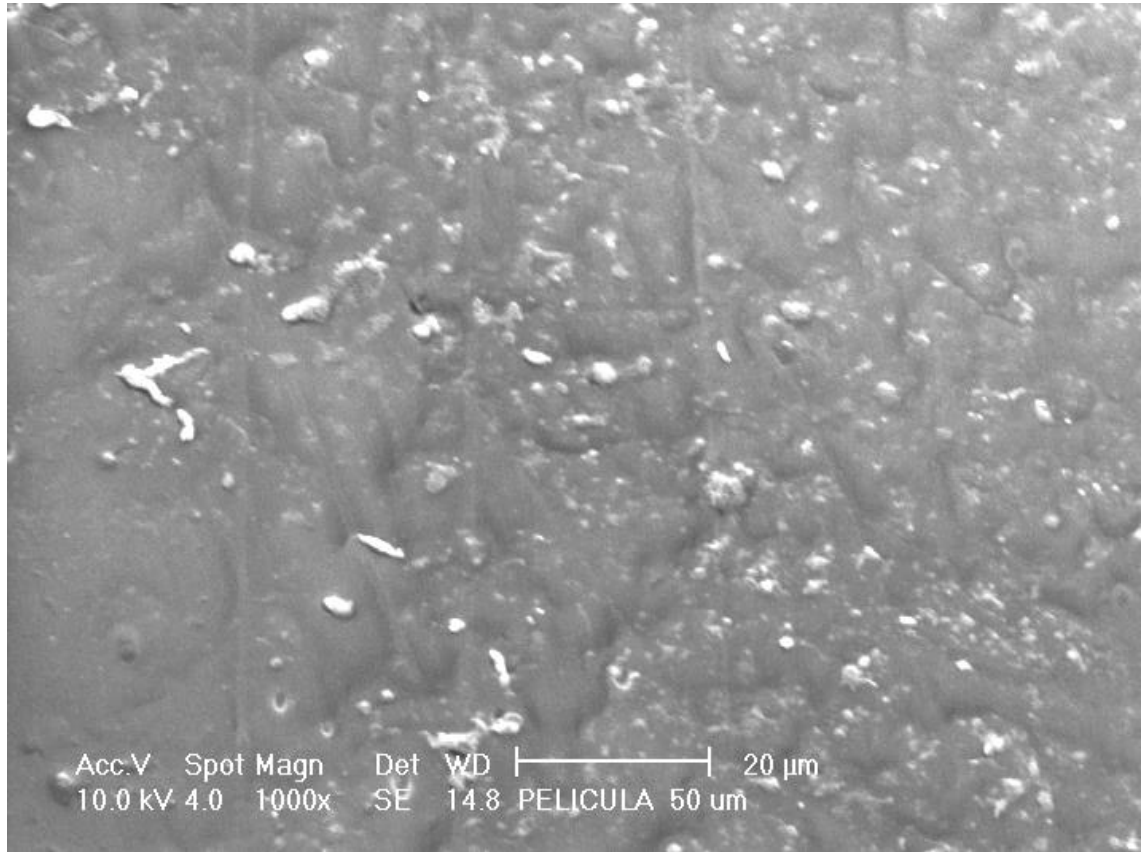






Muestras de 60µm

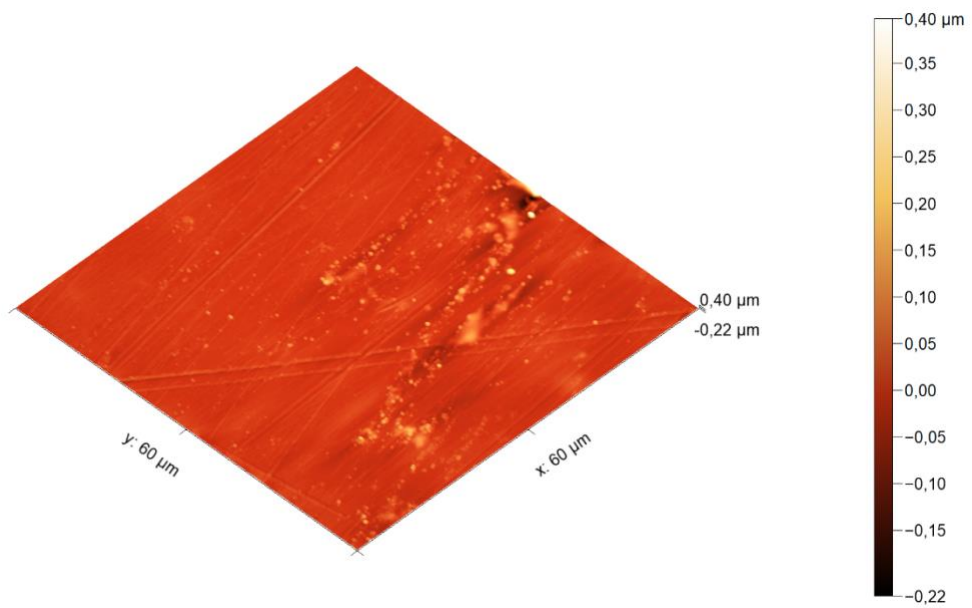
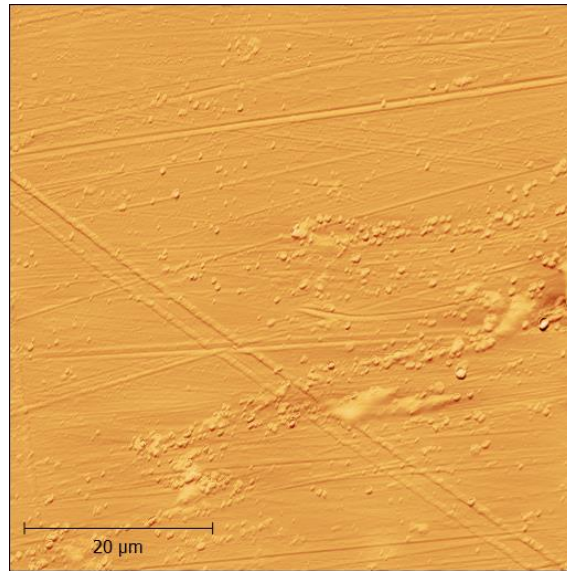




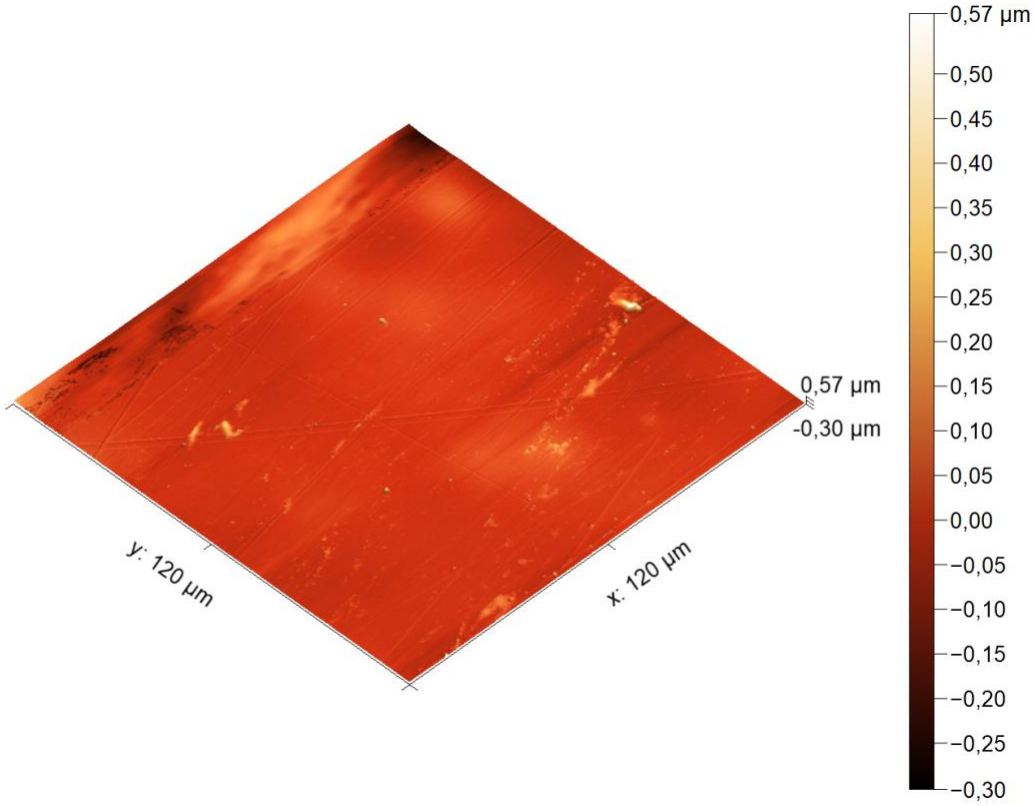
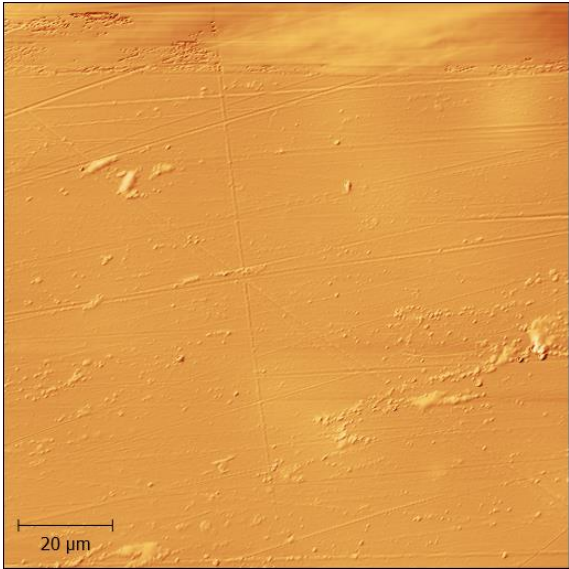
## Anexo 2 Imágenes AFM

### Muestras 40 $\mu\text{m}$

Barrido 60 $\mu\text{m}$ \*60 $\mu\text{m}$

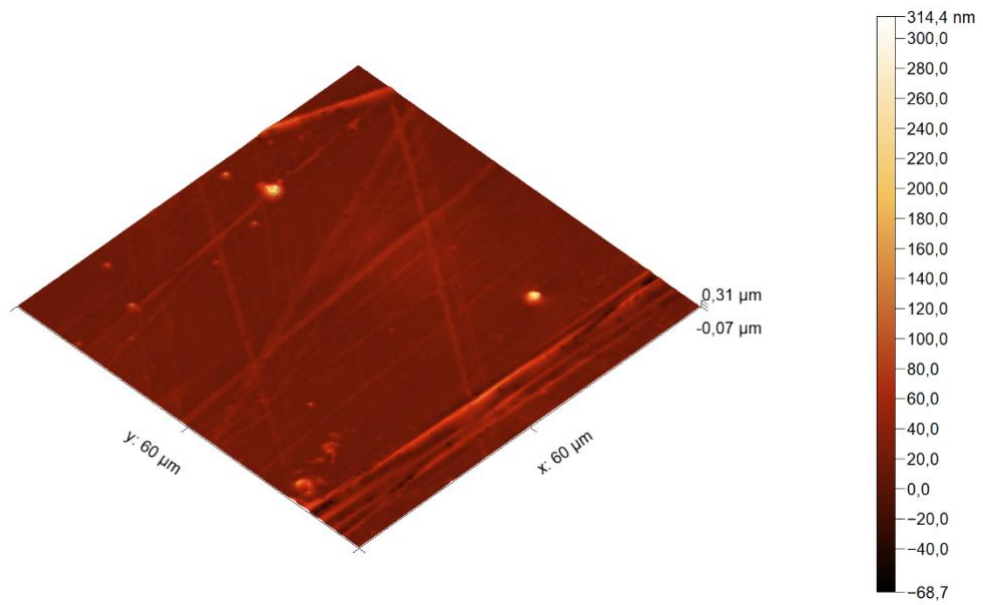
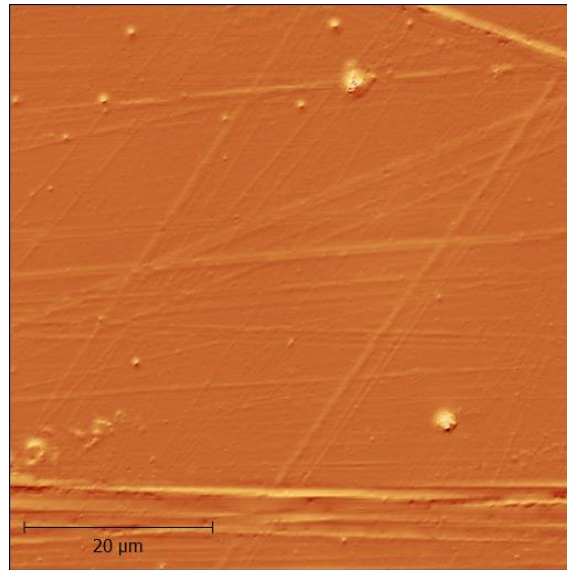


Barrido 120 $\mu\text{m}$ \*120 $\mu\text{m}$

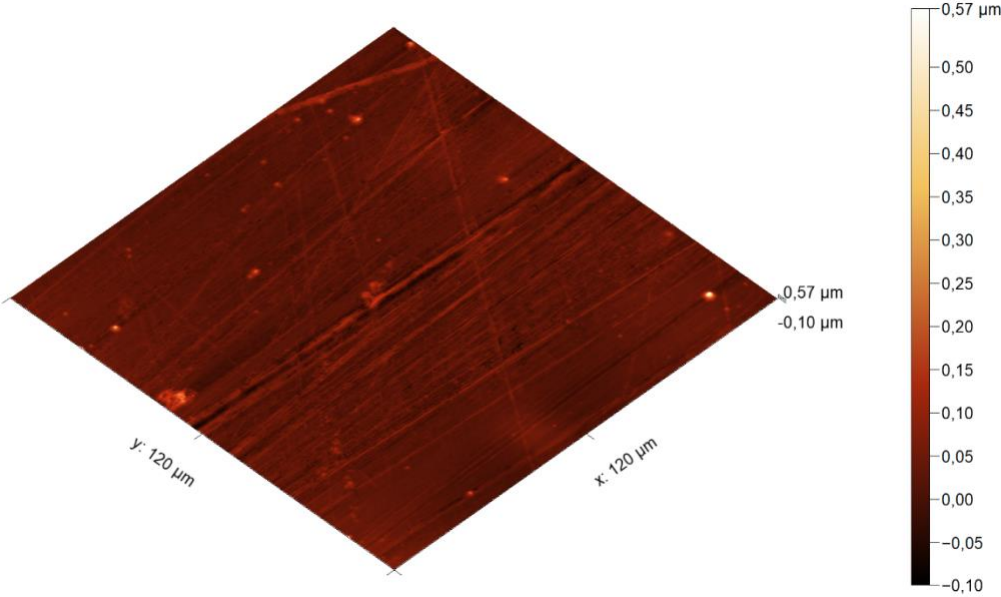
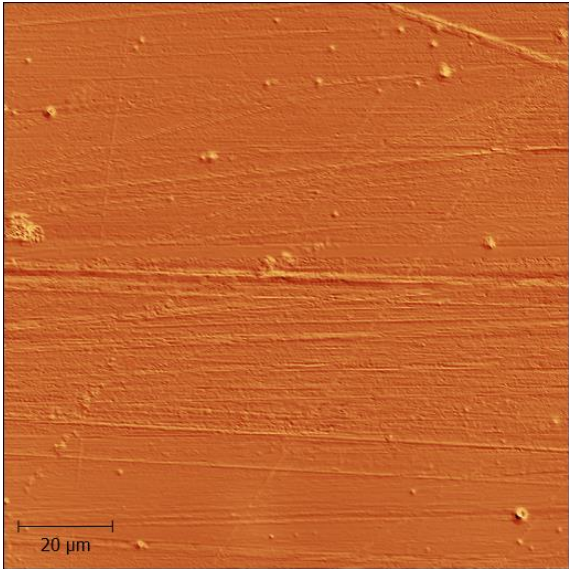


## Muestras 60μm

Barrido 60μm\*60μm

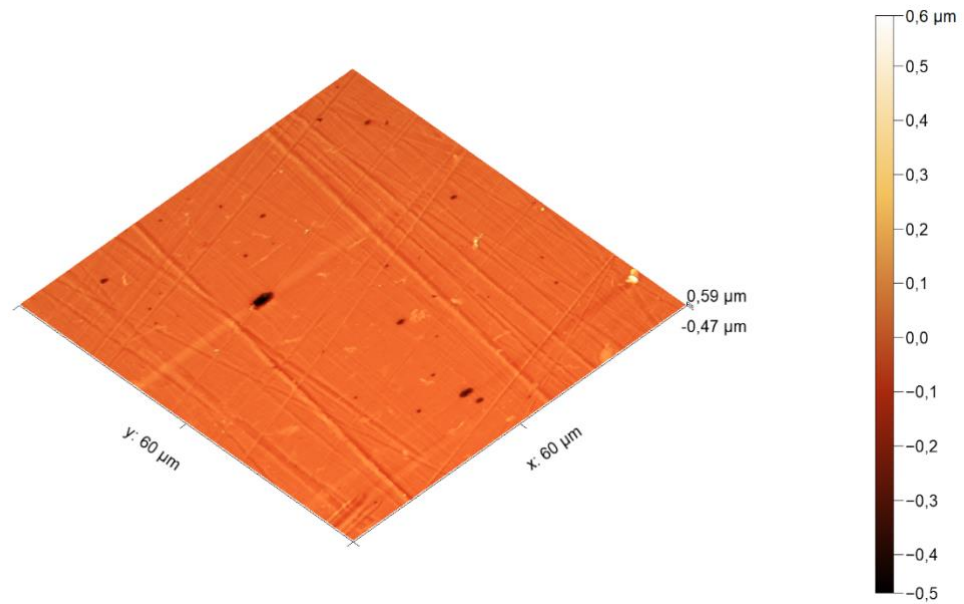
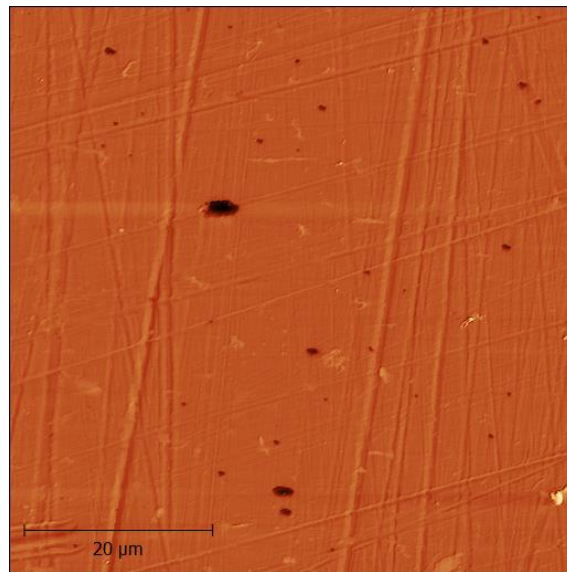


Barrido 120μm\*120μm

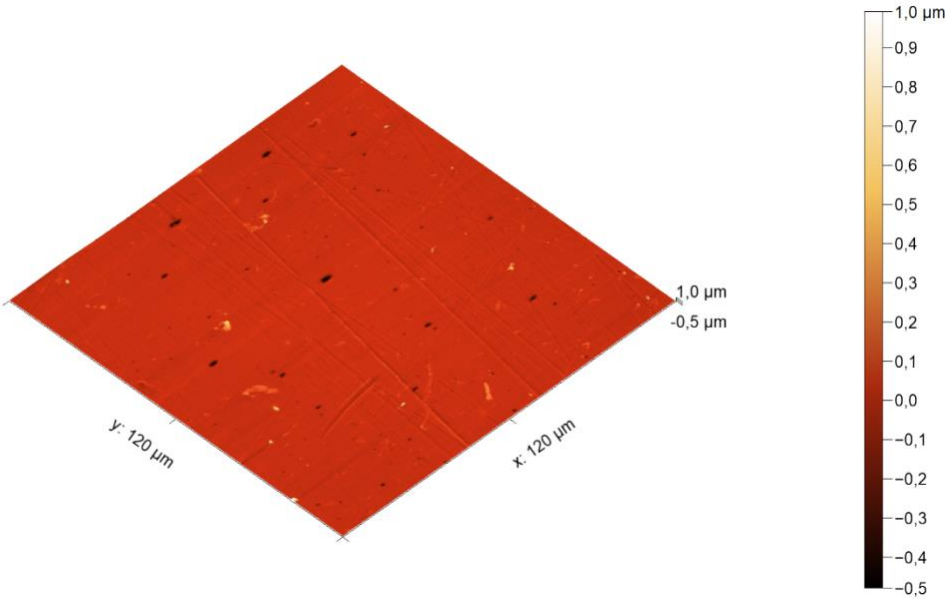
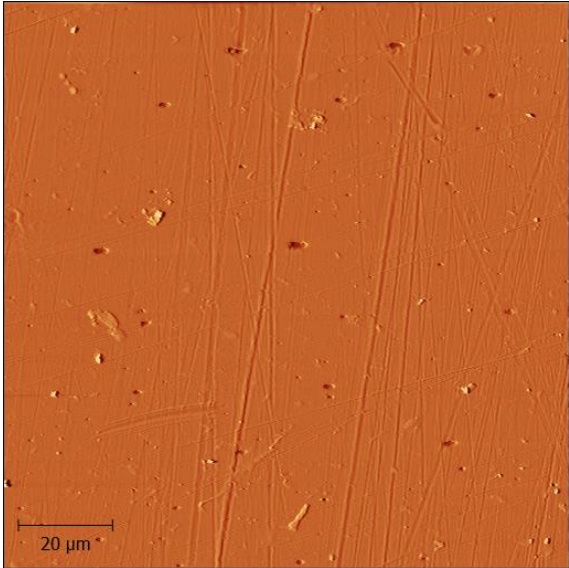


## Muestras 80 $\mu$ m

Barrido 60 $\mu$ m\*60 $\mu$ m



Barrido 120μm\*120μm



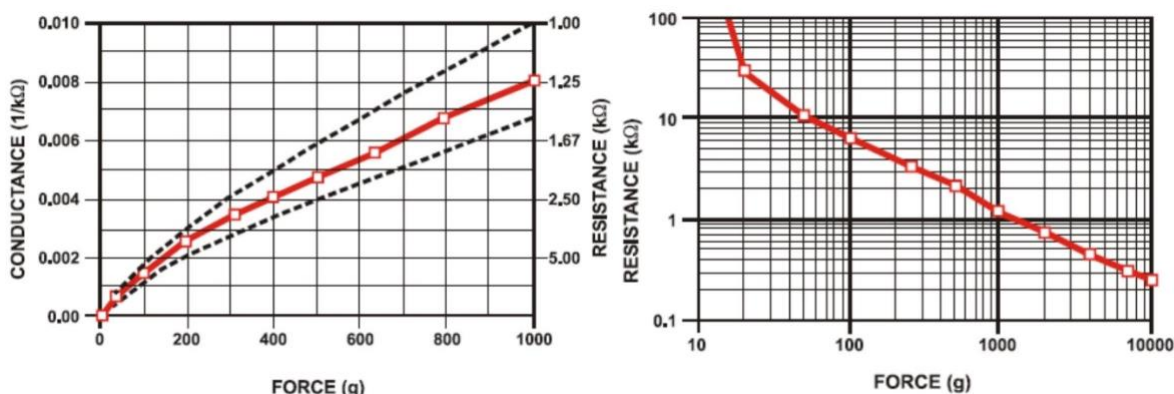


## Anexo 3 Sensor de fuerza

Para poder medir la presión que ejercen los rodillos de la plastificadora se necesitó abrir el equipo y modificar la altura de los rodillos, esto se hace modificando la longitud libre de 2 resortes que se encuentran en los extremos del rodillo inferior del equipo.

Se decidió variar 3 veces la longitud libre de los resortes para después calcular la presión, es decir la longitud máxima, 16mm, mínima, 13.5mm y una longitud intermedia 11mm.

Se desarrolló un circuito eléctrico usando un sensor de fuerza resistivo, FSR, para medir la fuerza aproximada que ejercen los rodillos para posteriormente calcular la presión. Un FSR es un sensor que disminuye su resistencia cuando aumenta la fuerza aplicada en la superficie del sensor, este comportamiento se representa en las siguientes gráficas proporcionadas por el fabricante del proveedor.



El sensor se conectó a un Arduino para poder obtener las lecturas del sensor, las lecturas que se obtuvieron fueron: voltaje, resistencia, capacitancia y fuerza en newtons. El código en Arduino y el alambrado del circuito se muestran en las siguientes dos ilustraciones. Para obtener los valores de la resistencia se usó el siguiente modelo matemático:

$$R_{FSR} = \frac{(V_{CC} - V_{FSR})R_A}{V_{FSR}}$$

Donde:

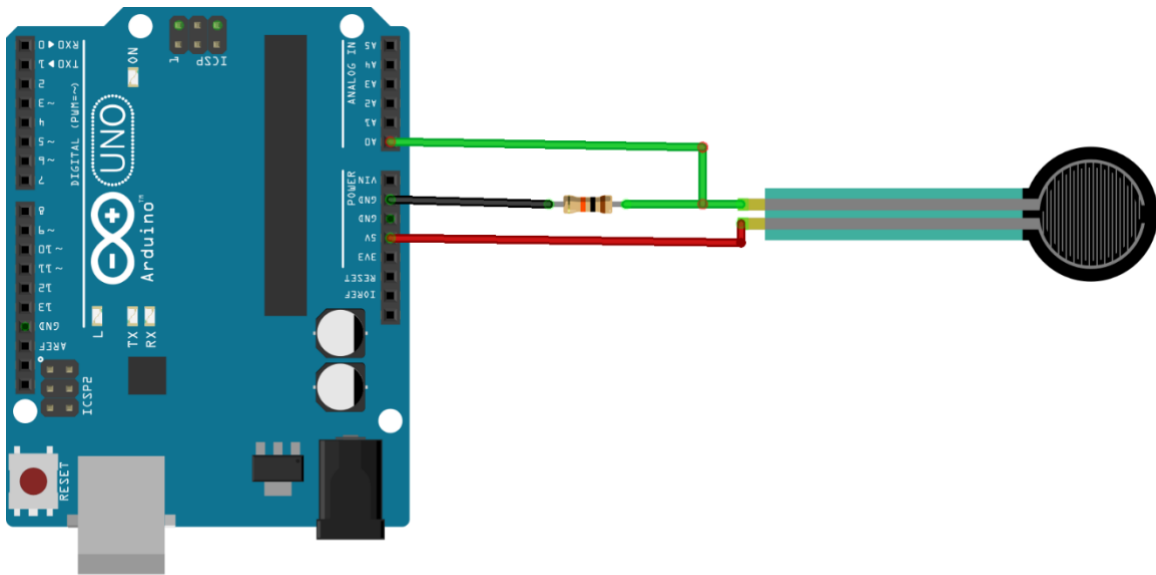
$$R_A \triangleq \text{Resistencia de activación} = 10[k\Omega]$$

$$R_{FSR} \triangleq \text{Resistencia del sensor FSR}$$

$$V_{CC} \triangleq \text{Voltaje de activación} = 5[V]$$

$$V_{FSR} \triangleq \text{Voltaje del sensor}$$

```
sensor_de_fuerza §
1 int Sensor = 0; //El sensor se conecta en el Pin Analógico 0
2 int LecturaSensor; //Variable de la lectura del sensor
3 int SensorVoltaje; // Variable asignada al valor del voltaje detectado por el sensor
4 unsigned long SensorResistencia; // Variable asignada al valor de la resistencia del sensor
5 unsigned long SensorConductancia; // Variable asignada al valor de la conductancia del sensor
6 long SensorFuerza; // // Variable asignada al valor de la fuerza registrada por del sensor
7
8 void setup(void) {
9   Serial.begin(9600);
10 }
11
12 void loop(void) {
13   LecturaSensor = analogRead(Sensor);
14   Serial.print("Lectura analógica = ");
15   Serial.println(LecturaSensor); // Se escribe el valor de la lectura analógica
16
17   // Se convierte el valor de la lectura analógica a [mV], se usa 5000[mV] ya que el sensor se activa con ese voltaje
18   SensorVoltaje = map(LecturaSensor, 0, 1023, 0, 5000);
19   Serial.print("Lectura del voltaje en mV = ");
20   Serial.println(SensorVoltaje);
21
22   if (SensorVoltaje == 0) {
23     Serial.println("Sin presión");
24   } else {
25
26     SensorResistencia = 5000 - SensorVoltaje;
27     SensorResistencia *= 10000; // El sensor tiene una mejor lectura cuando tiene una resistencia de 10[kOhms]
28     SensorResistencia /= SensorVoltaje; // Modelo matemático para encontrar la resistencia del sensor se explica en el Anexo
29     Serial.print("Resistencia del sensor en Ohms = ");
30     Serial.println(SensorResistencia);
31
32     SensorConductancia = 1000000;
33     SensorConductancia /= SensorResistencia; // Se calcula la capacitancia
34     Serial.print("Conductancia en uS: ");
35     Serial.println(SensorConductancia);
36
37     if (SensorConductancia <= 1000) {
38       SensorFuerza = SensorConductancia / 80;
39       Serial.print("Fuerza en Newtons: ");
40       Serial.println(SensorFuerza);
41     } else {
42       SensorFuerza = SensorConductancia - 1000;
43       SensorFuerza /= 30;
44       Serial.print("Fuerza en Newtons: ");
45       Serial.println(SensorFuerza);
46     } // En este if, se calcula la fuerza en newtons a partir de las dos gráficas que proporciona el fabricante
47   }
48   Serial.println("-----");
49   delay(1000);
50 }
```



fritzing

En la siguiente tabla se muestra la fuerza registrada por el sensor y la presión ejercida considerando un área de  $0.01225\text{m}^2$ , estos valores se relacionan con la longitud libre del resorte.

**Tabla 38. Relación de Fuerza, presión y longitud libre del resorte de la plastificadora.**

Longitud libre del resorte mm	Fuerza N	Presión Pa
11	4	326.53
13.5	8	653.06
16	11	897.95

# Anexo 4 Hoja de datos del PLA Ingeo 2003D



## Ingeo™ Biopolymer 2003D Technical Data Sheet

### For Fresh Food Packaging and Food Serviceware

Ingeo biopolymer 2003D, a NatureWorks LLC product, is a thermoplastic resin derived from annually renewable resources and is specifically designed for use in fresh food packaging and food serviceware applications. Ingeo biopolymer 2003D is a transparent general purpose extrusion grade that is used naturally or as part of a formulated blend. This is a high molecular weight biopolymer grade that processes easily on conventional extrusion equipment. Extruded roll stock is readily thermoformable. See table at right for properties.

Typical Material & Application Properties <sup>(1)</sup>		
Physical Properties	Ingeo 2003D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	6	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Strength @ Break, psi (MPa)	7,700 (53)	D882
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	8,700 (60)	D882
Tensile Modulus, kpsi (GPa)	500 (3.5)	D882
Tensile Elongation, %	6.0	D882
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Shrinkage is similar to PET <sup>(2)</sup>		
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.  
 (2) Refer to Ingeo biopolymer Sheet Extrusion Processing Guide

### Applications

Potential applications for Ingeo biopolymer 2003D include:

- Dairy containers
- Food serviceware
- Transparent food containers
- Hinged-ware
- Cold drink cups

### Processing Information

Ingeo biopolymer 2003D is easily processed on conventional extrusion equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. More detailed recommendations and processing requirements are found in the Ingeo biopolymer sheet extrusion processing guide, the purging technical data sheet, and the drying and crystallizing processing guide, all of which can be found at [www.natureworksilc.com](http://www.natureworksilc.com).

### Machine Configuration

Ingeo biopolymer 2003D will process on conventional extrusion machinery with the following equipment: General purpose screw with L/D ratios from 24:1 to 32:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended.

### Process Details

#### Startup and Shutdown

Ingeo biopolymer 2003D is not compatible with a wide variety of commodity resins, and special purging sequences should be followed:

Processing Temperature Profile <sup>(1)</sup>		
Melt Temperature	410°F	210°C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temperature	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Adapter	390°F	200°C
Die	375°F	190°C
Screw Speed	20-100 rpm	

(1) These are starting points and may need to be optimized.

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low viscosity, general purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo biopolymers into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high viscosity polystyrene or polypropylene.

### Drying

In-line drying may be required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions for crystallized granules are 2 hours at 195°F (90°C) or to a dew point of -40°F (-40°C), airflow rate of greater than 0.5 cfm/lbs per hour

## ***Ingeo Biopolymer 2003D Technical Data Sheet***

of resin throughput. The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly reseal any unused material. Pellets that have been exposed to the atmosphere for extended time periods will require additional drying time. Amorphous regrind must be crystallized prior to drying, to assure efficient and effective drying.

### **Food Packaging Status**

#### **U.S. Status**

On January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/packagingfcs/notifications/default.htm>

This grade of Ingeo biopolymer may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced Ingeo biopolymer formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use.

#### **European Status**

This grade of Ingeo biopolymer complies with Plastics Regulation 10/2011 as amended. No SML's for the above referenced grade exist in Plastics Regulation 10/2011 as amended. NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU- Plastics Regulation 10/2011, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm<sup>2</sup> of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with Plastics Regulation 10/2011 the migration should be measured on finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in Plastics Regulation 10/2011.

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements.

This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on

packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11.

Should you need further clarification, contact NatureWorks LLC.

### **Bulk Storage Recommendations**

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel.

## Ingeo Biopolymer 2003D Technical Data Sheet

### Safety and Handling Considerations

---

Safety Data Sheets (SDS) for Ingeo biopolymers are available from NatureWorks. SDS's are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations. SDS's are updated regularly; therefore, please request and review the most current SDS's before handling or using any product.

*The following comments apply only to Ingeo biopolymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.*

### Hazards and Handling Precautions

---

Ingeo biopolymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Pellets or beads may present a slipping hazard.

No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling Ingeo biopolymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication.

Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator.

Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 175°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient for most conditions. Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses (or goggles) to prevent exposure to particles, which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, improve localized fume exhausting methods or use a full-face respirator.

The primary thermal decomposition product of PLA is acetaldehyde, a material also produced during the thermal degradation of PET. Thermal decomposition products also include carbon monoxide and hexanal, all of which exist as gases at normal room conditions. These species are highly flammable, easily ignited by spark or flame, and can also

auto ignite. For polyesters such as PLA, thermal decomposition producing flammable vapors containing acetaldehyde and carbon monoxide can occur in almost any process equipment maintaining PLA at high temperature over longer residence times than typically experienced in extruders, fiber spinning lines, injection molding machines, accumulators, pipe lines and adapters. As a rough guideline based upon some practical experience, significant decomposition of PLA will occur if polymer residues are held at temperatures above the melting point for prolonged periods, e.g., in excess of 24 hours at 175°C, although this will vary significantly with temperature.

### Combustibility

---

Ingeo biopolymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

### Disposal

---

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred option is to recycle into the process otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. Disposal must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

### Environmental Concerns

---

Generally speaking, lost pellets, while undesirable, are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by wildlife, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the environment.

### Product Stewardship

---

NatureWorks has a fundamental duty to all those that use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, and then take

### ***Ingeo Biopolymer 2003D Technical Data Sheet***

appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

#### **Customer Notice**

---

NatureWorks encourages its customers and potential users of its products to review their applications from the

standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks literature should be consulted prior to the use of the company's products.

#### **NOTICE:**

No freedom from infringement of any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. No information in this publication can be considered a suggestion to infringe patents.

The technical information, recommendations and other statements contained in this document are based upon tests or experience that NatureWorks believes are reliable, but the accuracy or completeness of such information is not guaranteed. Many factors beyond NatureWorks control can affect the use and performance of a NatureWorks product in a particular application, including the conditions under which the product is used and the time and environmental conditions in which the product is expected to perform. Since these factors are uniquely within the user's knowledge or control, it is essential that the user evaluate the NatureWorks product to determine whether it is fit for a particular purpose and suitable for the user's method of application. In addition, because use conditions are outside of NatureWorks control and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is solely responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace, use and disposal practices are in compliance with applicable laws and regulations. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document.

NATUREWORKS MAKES NO WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE INFORMATION CONTAINED HEREIN OR ITS PRODUCTS, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY WARRANTY AS TO ACCURACY OR COMPLETENESS OF INFORMATION, OR ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE.

**NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS:** Unless specifically agreed to in writing by NatureWorks, NatureWorks LLC will not knowingly sell or sample any product into any of the following commercial or developmental applications (i) components of or packaging for tobacco products, (ii) components of products intended for human or animal consumption, (iii) any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues, (iv) as a critical component in any medical device that supports or sustains human life, (v) in any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women, (vi) in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction, (vii) in microbeads, including those used in personal care/cosmetic applications, or (viii) to manufacture bottles or bottle pre-forms in North America.

For additional information please contact NatureWorks via our [website](#) on the tab called [FAQ's](#) or by clicking [here](#).

 NatureWorks  
15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345