

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Química/Kimika Fakultatea

Grado en Química

TRABAJO FIN DE GRADO

Estudio del efecto del envejecimiento sobre las propiedades mecánicas del PBSA.

Autor/a: Pablo Fraile Martínez

Dirigido por: Nora Aramburu Ocariz y Miren Itxaso Calafel Martínez

San Sebastián, septiembre de 2023

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN	1
2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 BIOPOLÍMEROS	3
2.2 BIOPOLIÉSTERES ALIFÁTICOS.....	5
2.3 ENVEJECIMIENTO.....	7
2.4 ABSORCIÓN DE HUMEDAD EN POLÍMEROS HIGROSCÓPICOS	10
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	11
3.1 MATERIALES.....	11
3.2 TÉCNICAS DE PROCESADO	12
3.2.1 Acondicionamiento del material	12
3.2.2 Moldeo por inyección.....	12
3.2.3 Impresión 3D.....	13
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	13
3.3.1. Estabilidad dimensional	13
3.3.2. Densidad	14
3.3.3. Análisis mecánico-dinámico (DMA).....	14
3.3.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	15
3.3.5. Ensayos de tracción.....	16

3.3.6. Ensayos de impacto.....	16
3.3.7. Ensayos de Difracción de rayos-X (SAXS).....	16
3.3.8. Cromatografía de permeación en gel (GPC).....	17
4. RESULTADOS.....	19
4.1 ESTUDIO DEL ENVEJECIMIENTO DEL PBSA.....	19
4.1.1 Estabilidad dimensional	20
4.1.2 Densidad	22
4.1.3 Análisis mecánico-dinámico (DMA).....	23
4.1.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	25
4.1.5 Difracción de rayos-X.....	27
4.1.6 Ensayos de tracción.....	31
4.1.7 Ensayos de impacto.....	35
4.2 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA IMPRESIÓN 3D.....	37
4.2.1 Estabilidad dimensional	37
4.2.2 Densidad	38
4.2.3 Análisis mecánico-dinámico (DMA).....	39
4.2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	41
4.2.5 Ensayos de tracción.....	42
4.3 ESTUDIO DEL MATERIAL DE PARTIDA.....	46
4.3.1 Cromatografía por permeación de gel (GPC)	46

4.3.2 Difracción de rayos-X.....	49
4.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	49
5 CONCLUSIONES.....	52
6 BIBLIOGRAFÍA	53

RESUMEN

El inquietante impacto ambiental derivado de la elevada producción y pobre degradabilidad de los polímeros sintéticos convencionales ha dado lugar al desarrollo de una nueva familia de polímeros en base a materias primas biobasadas y/o biodegradables. Entre estos polímeros, se encuentra el poli(butileno succinato-co-butileno adipato), PBSA, un material biodegradable que puede ser tanto sintético como biobasado. Debido a los resultados aleatorios e incomprensibles obtenidos en trabajos anteriores, atribuibles a un envejecimiento del material, se ha optado por estudiar este fenómeno en profundidad a lo largo de 60 días. Además del efecto del almacenamiento y de las condiciones de humedad, se ha analizado el efecto de la técnica de procesado. Para ello se han llevado a cabo diferentes ensayos para la caracterización de las propiedades mecánicas, térmicas y moleculares, y su evolución en el tiempo. Los resultados obtenidos descartan un envejecimiento físico prematuro del material como origen de la variación de las propiedades mecánicas. La técnica de procesado utilizada para la preparación de las probetas tampoco parece ser la responsable de dicha variación. Finalmente, el análisis exhaustivo del material de partida expone una diferencia notable entre las dos partidas de material utilizadas para producir las probetas, a la que se le atribuye la diferencia obtenida en los ensayos realizados.

ABSTRACT

A new family of polymers, derived from biobased and/or biodegradable raw materials is being developed due to the high level of pollution caused by the production and poor degradability of conventional synthetic polymers. Poly(butylene succinate-co-butylene adipate) (PBSA) is included in these polymers, which is a biodegradable material that can be either synthetic or biobased. Previous studies have shown significant variations in mechanical properties of this material, which is attributed to its possibility of undergoing physical ageing. Therefore, to further investigate this phenomenon, in this work, the evolution of different properties over 60 days will be analysed. Furthermore, the influence of storage on material ageing will also be studied. Upon analysis, it was found that no ageing or storage had any effect on the material. Alternatively, it was checked if the change in properties could be attributed to the processing technique employed, but based on the obtained results, this possibility was discarded. Consequently, it was decided to investigate the starting material. After that study, a considerable variation is observed in the raw material used to obtain the specimens, being considered as the responsible for the change in properties.

1 INTRODUCCIÓN

Desde la introducción de los plásticos, pasada la mitad del siglo XX, en todo tipo de industrias, sustituyendo a los materiales tradicionales, su producción no ha hecho más que aumentar, al igual que su demanda. Materiales como la lana, madera, vidrio o metales fueron sustituidos por materiales poliméricos, puesto que ofrecían propiedades muy similares con un menor costo de producción.

A día de hoy, los materiales poliméricos más utilizados son los denominados “commodity”, cuyos monómeros son derivados del petróleo. Su producción, además de ser limitada, genera grandes problemas para el medioambiente, tanto por los gases que se emiten al producirlos como por la resistencia a la degradación que presentan. En consecuencia, la contaminación del entorno se ha visto seriamente agravada, por lo que la búsqueda de polímeros alternativos, que afecten en menor medida al medioambiente, ha sido el objetivo principal de muchos gobiernos, empresas y grupos de investigación en los últimos años.

Entre esos polímeros alternativos destacan los denominados bioplásticos. Los bioplásticos están formados tanto por polímeros que se hayan obtenido de fuentes biobasadas y renovables como por polímeros biodegradables, o bien que cumplan ambos requisitos. Un ejemplo interesante de biopolímero es el poli(butileno succinato-co-butileno adipato) (PBSA), objeto de este estudio. El PBSA, a pesar de no ser 100 % biobasado (es parcialmente biobasado) es totalmente biodegradable. Los biopolímeros, a pesar de mostrar propiedades muy similares a los polímeros sintéticos convencionales y tener un impacto medioambiental mucho menor, también pueden verse afectados por fenómenos internos que repercuten directamente en sus propiedades finales y, por lo tanto, en su rendimiento. Entre ellos se encuentra el envejecimiento, un fenómeno reversible que afecta directamente a las propiedades finales del material. El envejecimiento físico, a pesar de que en origen es un fenómeno definido a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g), también se ha detectado en temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea (T_g) en polímeros semicristalinos. Por lo tanto, estudiar y comprender estos comportamientos es de vital importancia para completar la sustitución de los plásticos por los bioplásticos.

El objetivo principal de este trabajo reside en estudiar el envejecimiento del biopolíéster alifático PBSA en un periodo de 60 días y el efecto que pueden tener tanto el periodo de tiempo como el

lugar de almacenamiento, a temperatura ambiente, en las propiedades finales del material. El estudio se ha centrado principalmente en probetas obtenidas mediante moldeo por inyección, debido a que es una de las técnicas de procesado más habituales y, que a su vez, más pueden afectar a la estabilidad del material. Sin embargo, también se ha incluido un pequeño estudio sobre probetas obtenidas mediante fabricación aditiva, comúnmente conocida como impresión 3D.

Para ello, este trabajo se ha dividido en 6 apartados. Primeramente, tras esta breve introducción (Apartado 1) se presenta una revisión bibliográfica (Apartado 2) con el fin de exponer la situación actual del conocimiento. Más adelante, se describe tanto el material utilizado como las técnicas de procesado y caracterización utilizadas (Apartado 3). Posteriormente, se exponen y discuten los resultados obtenidos tras realizar los ensayos descritos en el apartado anterior (Apartado 4) y, finalmente, se presentan las conclusiones obtenidas tras analizar los resultados (Apartado 5). En un último apartado se recoge la bibliografía consultada (Apartado 6).

2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En el presente apartado, se va a exponer la situación, en la comunidad científica, de los principales temas que conciernen a este estudio después de haber consultado la bibliografía.

2.1 BIOPOLÍMEROS

Los plásticos están considerados como una parte de los materiales poliméricos que más han cambiado el curso del desarrollo de numerosas industrias como la construcción, envasado y embalaje, aeronáutica, etc. Tan notable es el cambio que, analizando la producción de estos a lo largo del año 2015, se manufacturaron 380 millones de toneladas y, hasta la actualidad, se han elaborado alrededor de 8,3 mil millones de toneladas desde los inicios de su producción [1]. Este aumento en la producción es debido a la necesidad de sustituir materiales tradicionales por plásticos, gracias a las diversas ventajas que estos ofrecen, entre las que se encuentran su bajo costo, adaptabilidad a la aplicación, facilidad de procesado, etc. Sin embargo, a pesar de tener tantas ventajas, también tienen sus desventajas. Una de ellas tiene que ver con el origen de muchos de estos plásticos, el cual es el petróleo, cuyo principal inconveniente es que es un recurso natural limitado. Otra de las desventajas es el uso descomedido que se le da al plástico, siendo en la mayoría de las situaciones producido para darle una sola utilización. Además, este inconveniente se ve agravado debido a la resistencia a la degradación que muestran los plásticos convencionales. Por ello, para tratar de evitar la creciente acumulación de los plásticos y los consiguientes problemas medioambientales, se está dando paso a plásticos cuyo origen son, en su mayoría, fuentes naturales y no fósiles, denominados bioplásticos.

Como se ha mencionado previamente, los bioplásticos están compuestos en su mayoría por polímeros basados de fuentes naturales y no fósiles, por lo que se les denomina biopolímeros o polímeros biobasados. Los biopolímeros ofrecen propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas similares a los polímeros sintéticos convencionales, pero con el beneficio de provenir de fuentes renovables como pueden ser fuentes vegetales (por ejemplo, el maíz). Otro tipo de bioplásticos son los polímeros sintéticos biodegradables, esto es, polímeros que pueden ser degradados por microorganismos que se encuentran en el medio ambiente. Cabe destacar que los biopolímeros no tienen por qué ser biodegradables y, por el contrario, los polímeros biodegradables si se consideran biopolímeros (figura 1).

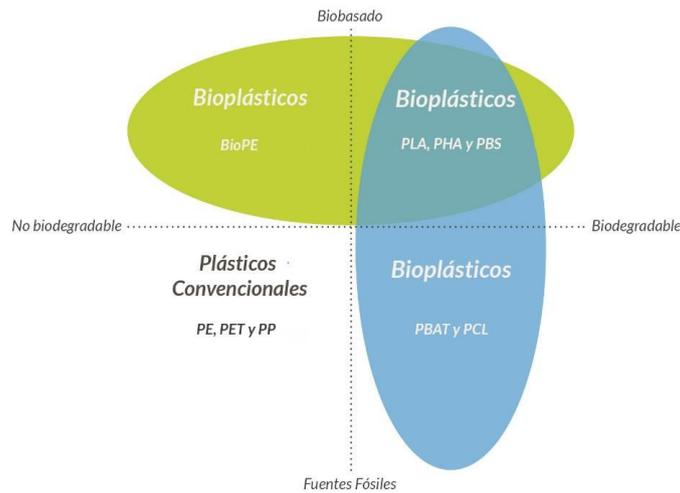


Figura 1. Clasificación de bioplásticos dependiendo de su origen y capacidad de degradación.

Se han llevado a cabo numerosos estudios enfocados al desarrollo de nuevos biopolímeros, debido a su bajo impacto medioambiental y, en algunos casos, biodegradabilidad, a pesar de no mostrar mejores propiedades o incluso menores beneficios que los polímeros convencionales [2–4]. A su vez, se han descrito tres grupos para clasificar los biopolímeros según su método de producción: los extraídos o derivados de biomasa, los provenientes de monómeros biobasados y renovables y los sintetizados por microorganismos naturales o modificados.

Primeramente, entre los extraídos de biomasa se encuentran los polisacáridos, las proteínas o los lípidos, por ejemplo. Mientras que entre los sintetizados por microorganismos se encuentran poliésteres como los polihidroxialcanoatos (PHA) y el polihidroxibutirato (PHB), entre otros. Por último, en el grupo de los biopolímeros provenientes de monómeros biobasados y renovables se encuentran, por ejemplo, algunos poliésteres alifáticos –grupo que se va a tratar en el siguiente apartado con mayor detalle–, como el poli(ácido láctico) (PLA), la policaprolactona (PCL), el poli(succinato de butileno) (PBS) y el poli(adipato de butileno) (PBA), además de copolímeros como el poli(butilen succinato-co-adipato) (PBSA).

Los biopolímeros son utilizados en aplicaciones tan diversas como, la industria de la construcción [5], la industria eléctrica [6], la industria alimentaria [7, 8] o las industrias farmacéutica y médica [9], entre otras.

2.2 BIOPOLIÉSTERES ALIFÁTICOS

Los biopoliésteres alifáticos, como se ha mencionado previamente, son una familia de poliésteres biodegradables y compuestos, total o parcialmente, por monómeros biobasados y renovables. Por ejemplo, el grado de PBSA utilizado en este estudio, tiene un 35% de origen biológico, siendo un polímero totalmente biodegradable.

A pesar de ser un amplio grupo, en la literatura han sido reportados principalmente dos métodos de síntesis: la polimerización por condensación y la polimerización por apertura de anillo (ROP). En cuanto a la polimerización por condensación, Williams y col. [10] observaron la falta de control en el peso molecular (M_n) y en la polidispersidad (PDI) del polímero, al igual que la necesidad de trabajar con un monómero de alta pureza o con un estricto control de la estequiometría; sin embargo, destacaron la facilidad de copolimerización mediante métodos quimioenzimáticos suaves y regioselectivos. Por otro lado, en cuanto a la polimerización mediante apertura de anillo, destacaron la gran capacidad de control de peso molecular (M_n), polidispersidad (PDI), estructura, tacticidad y morfología del biopolímero final; no obstante, también mencionan la dificultad que supone la obtención de los monómeros, especialmente los funcionalizados, y la necesidad de proteger grupos funcionales durante la polimerización para evitar reacciones secundarias.

Respecto a las propiedades fisicoquímicas, mecánicas, térmicas, etc. que muestran los biopoliésteres alifáticos, la amplitud del grupo da pie a una gran diversidad de propiedades y combinaciones de estas, lo que conlleva una notoria presencia en el mercado de estos biopolímeros en sustitución de los polímeros sintéticos convencionales. Uno de los aspectos que influye en las propiedades del producto final es la técnica de procesado – el moldeo por inyección y la impresión 3D–, como se va a discutir en el apartado de los resultados. Asimismo, en la literatura [11] también se ha observado la influencia del procesado en las propiedades de materiales como el PLA. Kaynak y col. [12] observaron beneficios sustanciales en las propiedades del PLA procesado mediante impresión 3D con respecto al PLA procesado mediante moldeo por inyección. Incluso, Selva y col. [13], estudiando el efecto de la altura de capa y el patrón de relleno en las propiedades finales del material, obtuvieron mejores propiedades mecánicas con la combinación de menor altura de capa (0,1 mm) con un patrón de relleno triangular. A su vez, Lay y col. [14] analizaron la diferencia en las propiedades mecánicas y morfológicas del PLA, ABS y Nylon 6 obtenidos mediante impresión 3D y moldeo por inyección. En el estudio, destacan el aumento del grado de cristalinidad en el PLA y Nylon 6 obtenido mediante impresión 3D, pero, por otro lado, describen propiedades mecánicas significativamente inferiores en las probetas producidas mediante impresión 3D.

Por otra parte, al igual que en el caso de los polímeros sintéticos convencionales, se han observado fenómenos como el envejecimiento que afectan directamente a las propiedades de los biopoliésteres alifáticos, como se va a detallar en el siguiente apartado. Sin embargo, un proceso que sufren los biopoliésteres alifáticos, que todos los polímeros sintéticos convencionales no lo sufren, es la biodegradabilidad. Como se ha mencionado previamente, la biodegradabilidad implica la capacidad de un material de ser asimilado por microorganismos que se encuentran en el entorno. No obstante, la biodegradabilidad puede presentarse como beneficio –cuando el material ya ha cumplido su función y no se necesita– o como inconveniente –a mitad de periodo de utilización el material comienza a degradarse, perdiendo sus propiedades iniciales–. Por ello, la degradación ha sido ampliamente estudiada en la literatura [15–19]. Hakkarainen y col. [16] observaron que la degradación variaba dependiendo de diversos factores, como la morfología del material, la orientación de las cadenas poliméricas, la distribución y/o secuencia monomérica, el peso molecular y la distribución de éste, así como por presencia de factores externos como la humedad, oxígeno, microorganismos, enzimas y pH, por ejemplo. En su estudio concluyen que el mecanismo de degradación va a depender, por tanto, de la estructura del polímero y del entorno. Además, especifican también que la degradación puede suceder tanto de forma homogénea, esto es, a lo largo de la superficie del material como darse de forma heterogénea, en el centro del material. Por último, observan que los poliésteres alifáticos se degradan principalmente vía hidrólisis química, degradación microbiana, enzimática y térmica.

En cuanto al PBSA, objeto de estudio de este trabajo, se han encontrado numerosos trabajos que abordan la biodegradación del mismo. Rosato y col. [17], estudiaron la degradación enzimática de varios biopoliésteres alifáticos entre los que se hallaba el PBSA. En su trabajo resaltó la excepcional degradabilidad tanto del PCL como del PBSA. Asimismo, menciona la mayor degradabilidad de los copolímeros frente a los homopolímeros.

Por último, cabe destacar las múltiples aplicaciones que tienen los biopoliésteres alifáticos, destacando su uso en sectores como la agricultura y la medicina, siendo utilizados principalmente como sistemas de liberación controlada. [15]

2.3 ENVEJECIMIENTO

El envejecimiento, comúnmente conocido por el término “physical ageing”, es un conjunto de fenómenos que dan lugar a cambios en las propiedades del material con el tiempo, sin la necesidad de influencias de otros agentes externos. Se trata de un proceso que afecta a prácticamente todos los materiales poliméricos que se almacenan a temperaturas por debajo de su temperatura de transición vítrea y por encima de temperaturas correspondientes a transiciones secundarias. [20]

Una de las situaciones más comunes en las que se aprecia el envejecimiento es la de un polímero amorfo enfriándose desde una temperatura superior a su temperatura de transición vítrea (T_g) hasta una temperatura inferior (figura 2). A temperaturas por encima de la transición vítrea, se puede apreciar cómo disminuye el volumen libre según disminuye la temperatura, alcanzándose el estado de equilibrio, puesto que las cadenas poliméricas disponen aún de la movilidad suficiente para poder reordenarse. Sin embargo, cuando la temperatura desciende por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g), las cadenas poliméricas no disponen de la movilidad suficiente como para reordenarse y el material se queda en un estado vítreo, podría decirse que las cadenas quedan “congeladas”, y fuera del equilibrio.

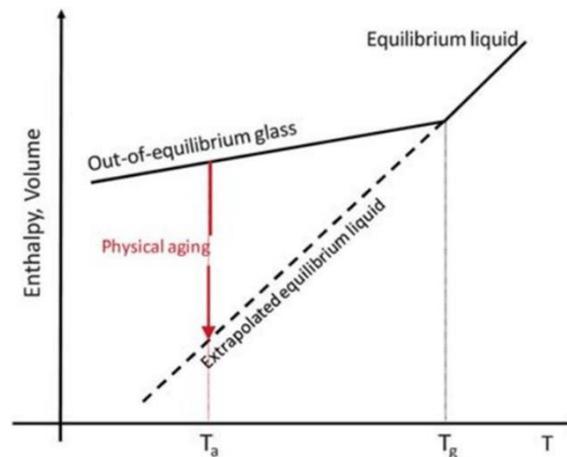


Figura 2. Explicación gráfica del envejecimiento en base al cambio del volumen libre mediante el diagrama Volumen libre vs T.

Durante el enfriamiento descrito previamente, diferentes investigadores describen un estado de equilibrio termodinámico. En este estado, las cadenas poliméricas tienen la capacidad de alcanzar una disposición donde el volumen libre o la entalpía de relajación es mínimo/a. Como

previamente se ha mencionado, al estar por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g), las cadenas disponen de la movilidad suficiente y, por lo tanto, según avanza el enfriamiento, las cadenas van reordenándose, cumpliendo el equilibrio termodinámico. En cambio, al descender la temperatura y adquirir el estado vítreo, el polímero no tiene la capacidad de continuar reordenándose conforme al equilibrio termodinámico y, por lo tanto, adquiere un estado de no equilibrio. La evolución en el tiempo de este estado de no equilibrio al estado de equilibrio termodinámico es el denominado fenómeno del envejecimiento.

En el caso de los polímeros semicristalinos, diversos autores han reportado un proceso muy similar de envejecimiento, a pesar de disponer de una fracción cristalina y otra amorfa [20]. La fracción cristalizada no va a sufrir variación alguna por envejecimiento, puesto que las cadenas poliméricas disponen de equilibrio termodinámico; sin embargo, la fracción amorfa es susceptible a sufrir el envejecimiento. En este caso, el fenómeno del envejecimiento va a estar condicionado por la fracción cristalina ya que debido a su rigidez y a las interacciones que tenga con la fase amorfa no va a permitir el ordenamiento total de la misma. Por ello, se contemplan dos posibilidades en la bibliografía. Por un lado, algunos autores han llegado a observar la formación de cristales en la fase amorfa –una segunda cristalización–, fenómeno que atribuyen al envejecimiento [21–24]. Por otro lado, otros autores defienden que, a pesar de las limitaciones que provoca la fase cristalina, la fase amorfa va a comportarse de igual manera que un polímero totalmente amorfo y, por lo tanto, sufrirían los mismos reordenamientos independientemente de su estructura cristalina.

Previamente, se ha comentado que el envejecimiento puede afectar tanto a polímeros amorfos como a polímeros semicristalinos. No obstante, lo que es de común acuerdo es que el envejecimiento es un fenómeno general del estado vítreo [25]. En este trabajo se defiende que cualquier estructura química, polimérica o monomérica vítrea puede sufrir este fenómeno dentro de un rango de envejecimiento definido entre dos temperaturas (figura 3): la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de segunda transición (T_β). Además, en trabajos posteriores [26, 27] el mismo autor llega a desarrollar un modelo que cumple con lo encontrado experimentalmente. Con este modelo se explica el efecto tanto del envejecimiento en las propiedades mecánico-dinámicas como el efecto de la temperatura de enfriamiento en la relajación volumétrica de los polímeros semicristalinos. Además, asegura que en materiales semicristalinos y amorfos con un complejo historial térmico el efecto es muy similar, y que por encima de la temperatura de transición vítrea, los cauchos con cargas muestran efectos similares a los polímeros semicristalinos.

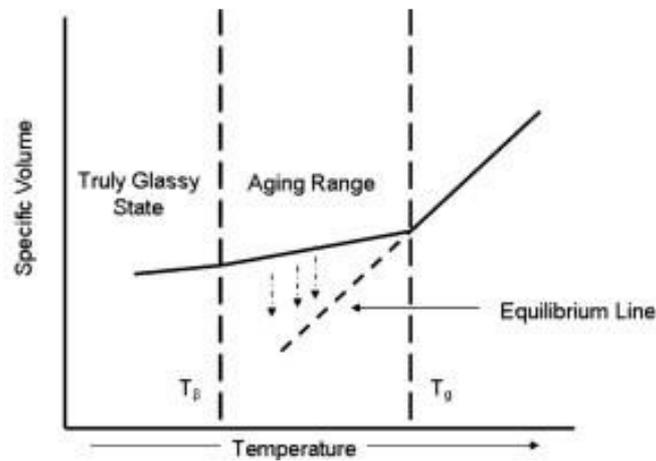


Figura 3. Descripción gráfica del rango de envejecimiento.

Como se ha mencionado previamente, el envejecimiento produce cambios en alguna de las propiedades de los materiales, lo que ha provocado que diversos estudios traten de entender y caracterizar dicho efecto a través del estudio de las mismas. Respecto a las propiedades físicas, diversos autores destacan un aumento de densidad, atribuido a una disminución del volumen libre y aumento del empaquetamiento debido al envejecimiento [20, 28, 29].

Por otro lado, las propiedades mecánicas también sufren alteraciones debido al envejecimiento. Por ejemplo, el módulo de Young tiende a aumentar con el envejecimiento ya que, al aumentar el empaquetamiento, la rigidez del polímero aumenta también, aunque en diferente medida dependiendo del polímero [30, 31]. A su vez, la ductilidad y el esfuerzo a fluencia son propiedades mecánicas que también sufren alteraciones como consecuencia del envejecimiento. Diversos estudios reportan una disminución en la ductilidad cuando el polímero presenta envejecimiento, puesto que al aumentar el empaquetamiento y obtener una estructura más ordenada, las cadenas disponen de menor movilidad y el material en consecuencia se vuelve más frágil. En el caso del esfuerzo a fluencia, según un estudio de envejecimiento del PLA, éste aumenta hasta cierto punto a partir del cual decrece de una forma leve. El autor atribuye este decrecimiento a tensiones internas, puesto que según la teoría de la disminución del volumen libre solo debería aumentar [28].

Por último, otras de las propiedades afectadas por el envejecimiento son tanto la temperatura de transición vítrea (T_g) como el grado de cristalinidad (X_c). En cuanto a la temperatura de T_g , se aprecia cierta controversia en la literatura puesto que algunos autores observan aumentos mientras que otros advierten disminuciones con el envejecimiento. Cui y col. [28] atribuyeron los descensos o aumentos de la T_g a la temperatura del ambiente al envejecer. Respecto al grado

de cristalinidad, al aumentar el empaquetamiento el grado de cristalinidad del polímero aumenta [30].

Ahora bien, el envejecimiento físico no es el único fenómeno que puede afectar a las propiedades de los materiales. Existen otros tipos de envejecimiento que pueden llegar a deteriorar seriamente las mismas. En la literatura [20], se describen los llamados “chemical ageing” y “biological ageing”, los cuales, a diferencia del envejecimiento físico, son efectos irreversibles. Estos fenómenos producen tales cambios en la estructura, como pueden ser cambios o modificaciones en los enlaces químicos, que no es posible volver a la situación inicial. Un ejemplo de este tipo de envejecimiento irreversible es el proceso de oxidación.

2.4 ABSORCIÓN DE HUMEDAD EN POLÍMEROS HIGROSCÓPICOS

Por último, en el caso del PBSA, al tratarse de un polímero higroscópico, también se debe considerar el posible efecto de la absorción de humedad en el material, ya que los polímeros higroscópicos –debido a la polaridad en las cadenas poliméricas– son capaces de absorber importantes cantidades de agua. En general, el agua absorbida actúa de igual manera que los plastificantes, dispersándose entre las cadenas poliméricas y separándolas entre sí, provocando un aumento en la movilidad de las cadenas y, por tanto, un cambio en las propiedades del material. Por ejemplo, en diversos estudios [32, 33] se ha observado una disminución de la T_g debido a la absorción de humedad, ya que, al aumentar la movilidad de las cadenas, no es necesaria una temperatura tan alta para que las cadenas dispongan de movilidad. Además, propiedades físicas como la estabilidad dimensional y el peso se ven también alteradas. como en el caso de la poliamida 6,6 (PA 6,6) [34]. Además, las propiedades mecánicas también se ven afectadas por la absorción de humedad. Algunos autores describen un aumento en la ductilidad y una disminución en el módulo de Young debido al aumento de movilidad tras la dispersión del agua entre las cadenas poliméricas [32].

Los efectos previamente mencionados, han sido estudiados en diversos poliésteres y biopoliésteres. Entre ellos, en la literatura se encuentran estudios sobre poliésteres amorfos lineales, como el poli(tereftalato de propileno) o el poli(tereftalato de etileno) [29]. Respecto a los biopoliésteres, son varios los estudios realizados sobre el envejecimiento y la absorción de humedad de poli(3-hidroxiбутirato) (PHB), poli(3-hidroxiбутirato-co-3-hidroxiуalerato) (PHBV) y poli(ácido láctico) (PLA) [28, 31, 35]. Sin embargo, en cuanto al PBSA, solo se han hallado estudios relacionados con su degradación y el efecto de ésta en sus propiedades, morfología, etc. y cómo atrasarla utilizando diferentes aditivos [36].

3 PARTE EXPERIMENTAL

En este apartado se describen tanto las características principales del material utilizado como las técnicas usadas para su procesado y caracterización.

3.1 MATERIALES

El poli(butileno succinato-co-butileno adipato), PBSA, es un biopoliéster biodegradable y semicristalino, sintetizado mediante la condensación de 1,4-butanodiol, ácido succínico y ácido adípico, los cuales, pueden ser obtenidos a partir de fuentes renovables. Su estructura química se muestra en la figura 4.

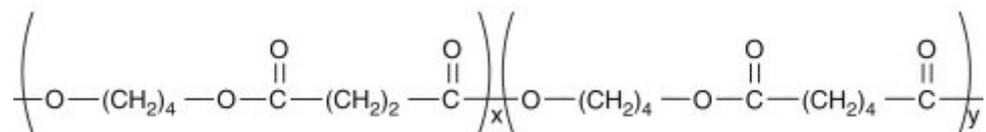


Figura 4. Unidad repetitiva del PBSA.

Generalmente, es un material que despierta un gran interés debido a sus propiedades, las cuales comparadas con otros biopoliésteres como el PLA (poli(ácido láctico)), derivan a un material con mejores propiedades mecánicas — en cuanto a ductilidad y tenacidad — y un procesado más fácil, gracias a su relativamente baja temperatura de cristalización. También es comparado con las poliolefinas más utilizadas hoy en día (PE, PP, ...), mostrando tener una mayor capacidad de degradación.

El material que se ha usado en este trabajo ha sido suministrado por NaturePlast, cuya referencia es PBE 001. Este grado contiene un 35% de material de origen biológico y sus principales características se muestran en la Tabla 1 .

Tabla 1. Propiedades generales del grado PBE 001 de la casa NaturePlast.

PBE 001			
PROPIEDAD	VALOR	UNIDAD	NORMA
Densidad	1,24	g/cm ³	ISO 1183
MFI	5	g/10 min	ISO 1133
Módulo Young	290	MPa	ISO 527
Alargamiento de rotura	>360	%	ISO 527
Impacto Charpy sin entalla	NB	KJ/m ²	ISO 179
HDT B	63	°C	ISO 75
Propiedades ópticas	Translúcido		

3.2 TÉCNICAS DE PROCESADO

3.2.1 Acondicionamiento del material

Los polímeros, como muchos otros materiales, absorben humedad del entorno. Esta absorción de agua del entorno depende de la estructura del polímero y de las condiciones a las que está expuesto pudiendo producir desde pequeños defectos en el producto final hasta la degradación del material durante su procesado. Al igual que la mayoría de los poliésteres, el PBSA, debido a su estructura, tiene gran capacidad de absorber el agua del entorno, por lo que requiere de un secado previo antes de ser procesado. El material se ha secado a 80 °C durante las 24 horas previas al moldeo por inyección en un deshumidificador WITTMANN DRYMAX D30.

3.2.2 Moldeo por inyección

Las probetas se han obtenido por moldeo por inyección en una máquina de inyección BATTENFELD BA230E equipada con un tornillo de plastificación alternativo de 18 mm de diámetro, cuya relación L/D tiene un valor de 17,8 y una presión máxima de cierre de 23 toneladas. Se han obtenido dos tipos de probetas: probetas para el ensayo de tracción y probetas para el ensayo de impacto. Estas cumplen las normas ASTM D638 tipo IV y ASTM D256 respectivamente (figura 5). Por último, para el moldeo, se usó una temperatura de cilindro de 190 °C y la temperatura del molde fue de 18 °C.

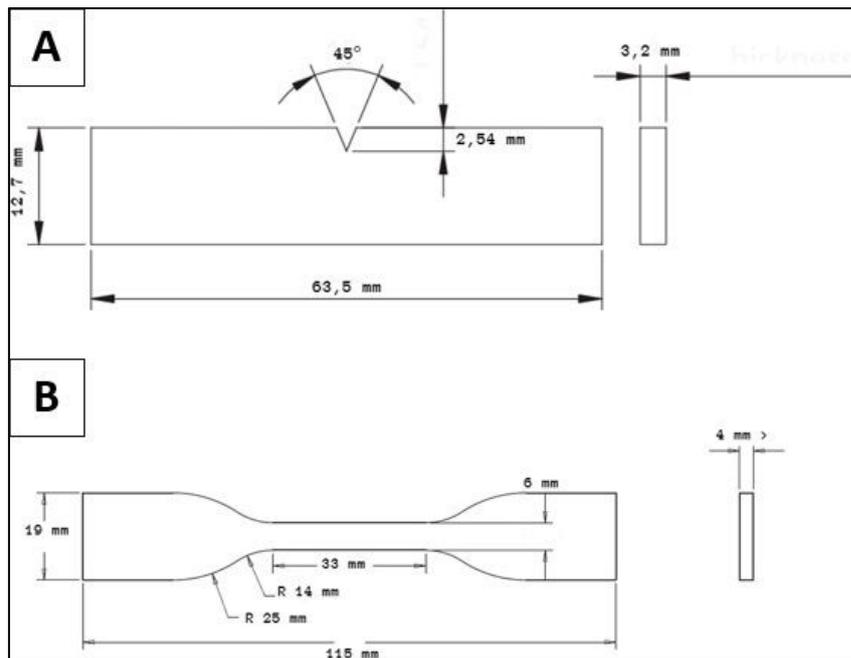


Figura 5. Dimensiones de las probetas obtenidas mediante moldeo por inyección. A) Probetas para ensayos de impacto, norma ASTM D256. B) Probetas para ensayos de tracción, norma ASTM D638 Tipo IV.

3.2.3 Impresión 3D

Las probetas obtenidas por impresión 3D se han impreso en una impresora de filamento INDART NX+. La temperatura de la punta se ha fijado en 110 °C mientras que la temperatura de la cama se ha fijado en 60 °C. Las probetas se han impreso a capas de 0,2 mm de espesor, con una velocidad de 30 mm/s y con un llenado del 99%. Se han imprimido probetas de tracción tipo IV, en base a la norma ASTM D638 Tipo IV.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1. Estabilidad dimensional

Se ha llevado a cabo un control de dimensiones con el fin de detectar cambios significativos tanto en las dimensiones como en el peso de las probetas. Para ello se ha registrado la altura, largura y espesor, así como el peso de las probetas a diferentes tiempos. Cada valor reportado corresponde al promedio de tres mediciones llevadas a cabo en tres probetas diferentes de cada tipo (tracción e impacto).

3.3.2. Densidad

La densidad determina la cantidad de masa en un determinado volumen, siendo, por tanto, un parámetro muy sensible a variaciones en el volumen libre. En este trabajo, la densidad ha sido determinada mediante el método de desplazamiento de un líquido de densidad conocida, cuya base teórica se basa en el principio de Arquímedes y se apoya en la tercera ley de Newton. Para ello se ha utilizado un densímetro ALFA MIRAGE ELECTRONIC DENSIMETER SD-120L usando 1-Butanol como líquido de inmersión. Cada valor reportado corresponde al promedio de dos mediciones llevadas a cabo en dos probetas diferentes.

3.3.3. Análisis mecánico-dinámico (DMA)

El análisis mecánico-dinámico o DMA permite estudiar, entre otras cosas, la viscoelasticidad y los cambios en el comportamiento mecánico de un material en función de la temperatura. Para ello a la muestra ensayada se le aplica una deformación o una tensión sinusoidal en un rango determinado de temperatura y se mide el desfase (δ) entre la magnitud aplicada y la respuesta del material.

En estos ensayos se definen tres parámetros: el módulo de almacenamiento (E'), el cual describe la respuesta elástica del material, el módulo de pérdidas (E''), que describe la respuesta viscosa del material, y, por último, la tangente de delta ($\tan \delta$) el cual corresponde a la división del valor del módulo de pérdidas entre el valor del módulo de almacenamiento en cada punto.

Esta información se interpreta mediante un gráfico de E' , E'' y $\tan(\delta)$ frente a un intervalo de temperatura. En el gráfico se puede determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) tanto como el máximo del pico de $\tan \delta$, como una caída brusca en el módulo de almacenamiento (E') o como un pico en el módulo de pérdidas (E''). En este trabajo, se ha determinado la temperatura de transición vítrea (T_g) en el valor máximo de $\tan \delta$.

Para los ensayos se ha utilizado un equipo TA INSTRUMENTS DMA Q800 usando una geometría de voladizo simple (Single Cantilever). Se han usado muestras rectangulares obtenidas a partir de la parte central de las probetas de tracción. Los ensayos se han llevado a cabo en un intervalo de temperaturas entre -100 °C y 60 °C, manteniendo una velocidad de calentamiento de 4 °C/min, bajo una amplitud de deformación de 15 μm y una frecuencia de 1 Hz.

3.3.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica muy empleada para la caracterización de las transiciones térmicas de los materiales. Generalmente, esta técnica se basa en la medición simultánea del flujo de calor suministrado a dos cápsulas, una de referencia vacía y otra con la muestra, para mantener constante la temperatura y/o la velocidad de calentamiento programada en ambas cápsulas. Dependiendo de la naturaleza química de la muestra y de los diferentes procesos que pueda sufrir el flujo de calor se verá afectado. Así, mediante esta técnica pueden obtenerse parámetros como la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura y entalpía de cristalización (T_c y ΔH_c) y la temperatura y entalpía de fusión (T_m y ΔH_m).

Estos parámetros pueden extraerse de los gráficos de flujo de calor frente a temperatura que se obtienen tras el ensayo. La T_g se va a determinar a partir del cambio en la capacidad calorífica (C_p) que sufre el material cuando pasa de un estado vítreo a un estado cauchoso, el cual se refleja como un salto en el flujo de calor. La cristalización, por su parte, aparece como un pico exotérmico, cuyo máximo define la temperatura de cristalización, T_c , y cuyo área viene se corresponde con la entalpía de cristalización, ΔH_c . Por último, la fusión del polímero se va a determinar analizando un pico endotérmico, cuyo máximo indica la T_m y su área la ΔH_m .

A partir de las entalpías de fusión, se calcula el grado de cristalinidad (X_c) mediante la ecuación 1:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100 \quad 1. \text{ Ecuación}$$

Donde ΔH_m es la entalpía de fusión y ΔH^0 es la entalpía de fusión del PBSA 100% cristalino, cuyo valor es 110,3 J/g [36]

El DSC utilizado para los ensayos ha sido un equipo TA INSTRUMENTS DSC-25. Para la caracterización del material sin procesar, esto es, la granza de PBSA y el filamento utilizado en la impresión 3D, se han programado tres barridos de temperatura. El primer barrido, cuyo objetivo es borrar el historial térmico del material, se ha llevado a cabo desde -50 °C hasta 150 °C, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. El segundo barrido, cuyo objetivo es cristalizar el material de forma controlada, se ha llevado a cabo desde 150 °C a -50 °C a 20 °C/min. Por último, en un tercer barrido, el cual ha sido utilizado para el análisis, se ha calentado el material de -50 °C hasta 150 °C, a una velocidad de 20 °C/min. Para la caracterización de las

probetas en el tiempo, se ha realizado un único barrido de calentamiento, desde -50 hasta 150 °C a una velocidad de 10 °C/min.

3.3.5. Ensayos de tracción

Se realizaron ensayos de tracción con el fin de detectar una posible variación de las propiedades mecánicas del PBSA con el tiempo de envejecimiento. Para ello se determinaron la rigidez, la tensión de fluencia y la deformación a rotura de probetas obtenidas mediante diferentes técnicas de conformado (moldeo por inyección e impresión 3D) y almacenadas de diferente manera y durante diferentes tiempos. La rigidez viene determinada mediante el módulo de Young, el cual corresponde a la pendiente de la zona elástica de la curva obtenida en el ensayo. La tensión de fluencia corresponde a la tensión en la que la deformación pasa de ser elástica a plástica, y en la curva de tensión-deformación del material se determina como el primer punto máximo.

Para los ensayos se ha utilizado una máquina INSTRON UNIVERSAL TESTING SYSTEM 5569 con una célula de carga de 5000 N. Se han ensayado 5 probetas de cada tipo de almacenamiento por día, las cuales cumplen la norma ASTM D638 tipo IV. El método aplicado para todas las probetas ha sido una velocidad de alargamiento de 10 mm/min y no se ha utilizado extensómetro.

3.3.6. Ensayos de impacto

Los ensayos de impacto determinan la capacidad del material para absorber la energía de un impacto de alta velocidad. El parámetro que se mide es la energía de rotura, el cual tiene relación con otras propiedades del material como la ductilidad y la resistencia al impacto, la cual determina la capacidad de soportar un impacto instantáneo sin romperse.

En este trabajo se han ensayado 8 probetas bajo la norma ASTM D256. Las probetas han sido previamente entalladas usando una máquina de entallado CEAST AN50, con una velocidad de corte de 8 m/min y con un avance de 0,05 mm por corte. La entalla es de tipo estándar, con una profundidad de 2,54 mm y un ángulo de 45°. El ensayo de resistencia al impacto se ha llevado a cabo empleando un péndulo CEAST 6548 – 000 equipado con un mazo de 4 J y configuración Izod.

3.3.7. Ensayos de Difracción de rayos-X (SAXS)

La técnica de difracción de rayos-X, basada en la *Ley de Bragg*, consiste en irradiar una muestra, la cual puede ser un gel, polvo, filme u otro tipo y, posteriormente, analizar su dispersión. En base a la magnitud de los ángulos de dispersión se definen varios tipos de difracción de rayos-X. La técnica denominada dispersión de rayos X de ángulo grande o alto, WAXS o *Wide-angle X-ray*

Scattering, consiste en analizar los rayos dispersados a ángulos grandes. Estos dan valiosa información sobre las diferentes fases cristalinas de la muestra, permitiendo su identificación cuantificación dimensional, permitiendo alcanzar escalas inferiores a 1 nm. La técnica denominada dispersión de rayos X de ángulo pequeño o bajo, SAXS o *Small-angle X-ray Scattering*, por otro lado, consiste en analizar los rayos dispersados a ángulos pequeños. Estos permiten proporcionar información estructural de dimensiones comprendidas entre 1 y 100 nm, y de repetir distancias en sistemas parcialmente ordenados de hasta 150 nm.

Los experimentos SAXS se realizaron en un equipo RIGAKU PSAXS-L de 3 agujeros, que funciona a 45 kV y a 0,88 mA. El equipo contiene un sistema generador de rayos X MicroMax-002+ compuesto por un módulo fuente de tubo sellado microfocal y una unidad generadora de rayos X que produce fotones de transición CuK_α de longitud de onda $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Tanto la trayectoria de vuelo como la cámara de muestras están al vacío. Para la detección de los rayos X dispersos, se utiliza un detector de rayos X multihilo bidimensional (diseño Gabriel, 2D-200X). Gracias a este detector, de tipo proporcional lleno de gas, se obtiene un área activa de 200 mm de diámetro con una resolución de unas 200 micras. Tras la integración radial, se han obtenido las intensidades de dispersión en función del vector de dispersión Q , $Q = 4\pi\lambda^{-1} \sin(\theta)$, donde θ es la mitad del ángulo de dispersión. La calibración del espacio recíproco ha sido realizada utilizando un patrón de behenato de plata. Respecto a la muestra, se ha colocado en geometría de transmisión, en tres posiciones diferentes con una distancia de la muestra al detector de 2 m (1), 0,5 m (2) y 0,4 m (3). Esto ha permitido cubrir un rango de Q entre $0,01 \text{ \AA}^{-1}$ y $1,8 \text{ \AA}^{-1}$. Las mediciones se han realizado a temperatura ambiente con diferentes tiempos de recuento en función de la posición de la muestra, 5 min (1), 15 min (2) y 20 min (3).

3.3.8. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La cromatografía de permeación en gel, GPC, es una técnica utilizada para determinar la distribución de pesos moleculares de muestras poliméricas y obtener los promedios de pesos moleculares (M_n , M_w y M_z) y el índice de polidispersidad (PD). Para ello, la muestra polimérica diluida se inyecta en una corriente de solvente que eluye a través de una columna rellena de un gel poroso. Dentro de la columna, las macromoléculas de diferentes pesos moleculares se separan puesto que las de menor volumen hidrodinámico se quedan retenidas en los poros y las de mayor volumen hidrodinámico apenas interaccionan con el gel. De esta forma, se obtiene una curva de distribución de pesos moleculares en función del tiempo de elución. Al salir, se detectan mediante un detector, el cual puede ser de diferentes tipos, como detectores UV, detectores IR o refractómetro diferencial. Para la determinación de los promedios de peso molecular, es necesario realizar una curva de calibrado con un patrón de referencia, habitualmente, poliestireno de diferentes pesos moleculares y polidispersidad 1.0. El ensayo se ha hecho en

cromatógrafo AGILENT PL-GPC50 equipado con un detector IR, una columna AGILENT GUARD COLUMN (PLGel 5 μ M, 50 \times 7,5 mm) y dos columnas AGILENT MIXED-C COLUMNS (PLGel 5 μ M, 300 \times 7,5 mm) usando cloroformo tamponado con 0.5% Et3N como fase móvil, con un flujo de 1 mL/min y a una temperatura de 40 °C. Para el calibrado se ha utilizado estándares de poli(estireno) logrando una curva de calibrado de 15 puntos ($M_p = 162 - 3,187,000$ g/mol).

4. RESULTADOS

En este apartado se exponen y discuten los resultados obtenidos agrupados en tres grandes subapartados:

- Estudio del envejecimiento del PBSA. A raíz de resultados previos, en los que se detectó una evolución de las propiedades mecánicas del PBSA con el tiempo, en este subapartado se lleva a cabo un estudio minucioso de la evolución de diferentes propiedades físicas, térmicas y mecánicas de probetas obtenidas mediante moldeo por inyección, mantenidas bajo diferentes condiciones ambientales.
- Estudio del efecto del procesado en el envejecimiento del PBSA. En este subapartado se evalúa el efecto de procesado en el envejecimiento del PBSA. Para ello se estudia la evolución de las propiedades consideradas más significativas de probetas obtenidas mediante impresión 3D.
- Estudio del material de partida. En base a los resultados anteriores, en este subapartado se caracterizan los materiales de partida, tanto en forma de granza como en forma de filamento utilizado para alimentación de la impresora 3D.

4.1 ESTUDIO DEL ENVEJECIMIENTO DEL PBSA

Este primer subapartado muestra los resultados de la primera parte del proyecto, la cual, como se ha mencionado antes, consiste en llevar a cabo un estudio del envejecimiento del PBSA en muestras obtenidas mediante moldeo por inyección, en el que también se considera el efecto de la humedad ambiental. Para ello se han inyectado las probetas correspondientes y se han almacenado tanto en un desecador, evitando el efecto de la humedad, como en ambiente, esto es, expuestas a la humedad ambiental. Todos y cada uno de los ensayos se han llevado a cabo en un mismo día, en intervalos de tiempo determinados hasta un máximo de 60 días. Así, los ensayos se han llevado a cabo a los 1, 3, 5, 7, 15, 30, 45 y 60 días, teniendo en cuenta que el día 0 se corresponde con el día en que se llevó a cabo la inyección.

A continuación, se van a describir la evolución de cada una de las propiedades caracterizadas con el tiempo. En cuanto a la distribución de los días de ensayo, previamente mencionados, se observa una distribución no secuencial, ya que se ha supuesto que podría haber una mayor evolución del envejecimiento durante los primeros días debido a que la temperatura ambiente está, en todo momento, por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) del material y por lo tanto, las cadenas disponen de la movilidad mencionada en la revisión bibliográfica.

4.1.1 Estabilidad dimensional

Hay que tener en cuenta que el PBSA es un polímero higroscópico, por lo tanto, además de poder sufrir las consecuencias del envejecimiento físico, podría sufrir también las de la absorción de la humedad del ambiente, también conocido como envejecimiento higrotérmico. En este sentido, es bien sabido que la absorción de humedad conlleva un aumento en el peso y en la anchura, grosor y plano transversal de las probetas y que estos alcanzan un valor máximo que se mantiene constante una vez el material llega al límite de absorción de la humedad [34, 37]

Los resultados obtenidos del ensayo de estabilidad dimensional se pueden apreciar en las figuras 6, 7 y 8. En las figuras 6 y 7 se presentan los resultados correspondientes a la evolución de la altura, anchura y espesor de las probetas, mientras que en la figura 8 se presentan los resultados correspondientes a la evolución del peso. Los resultados representados en los gráficos corresponden al promedio de la medición de 3 probetas siendo las desviaciones muy leves, por lo que no se aprecian visualmente en las siguientes figuras.

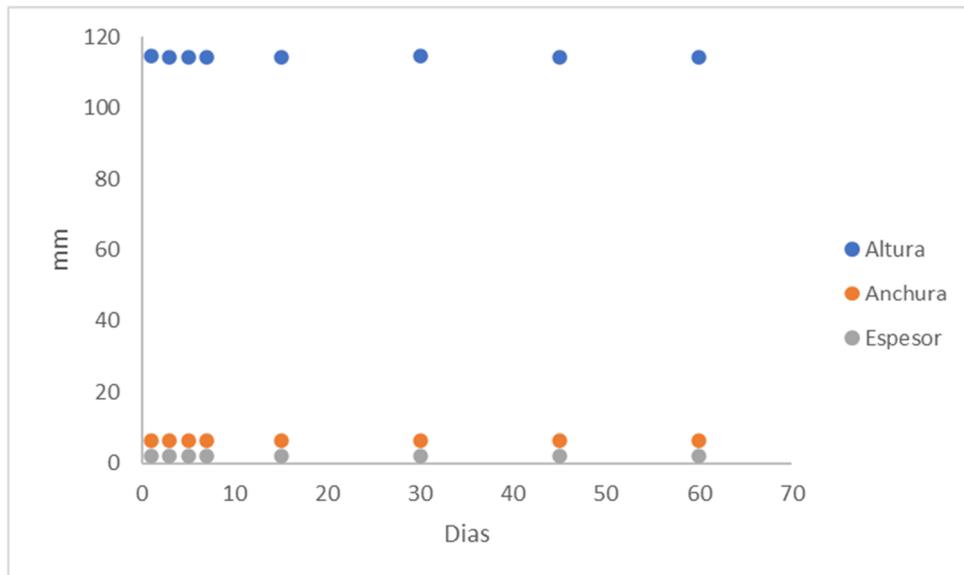


Figura 6. Evolución de las dimensiones de las probetas inyectadas y mantenidas en ambiente con el tiempo.

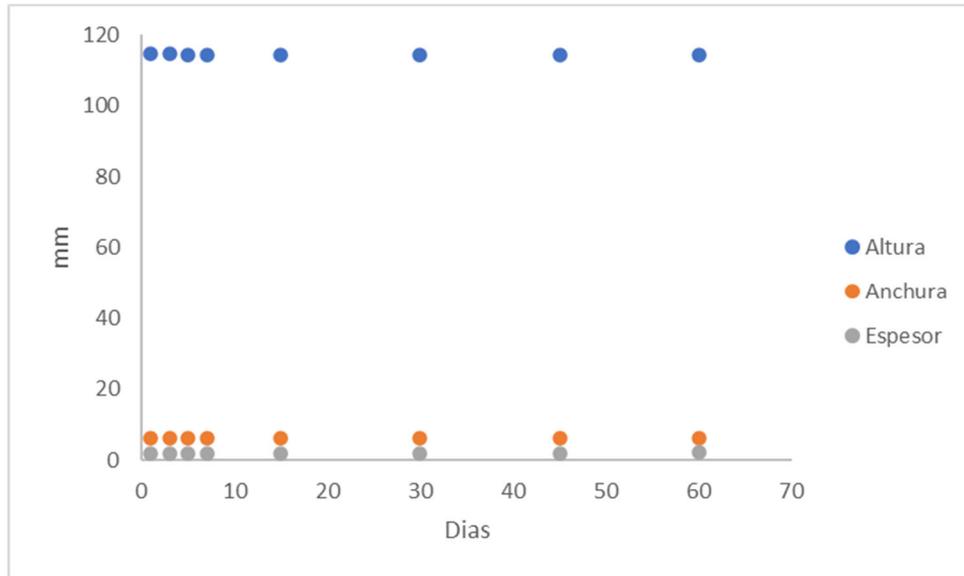


Figura 7. Evolución de las dimensiones de las probetas inyectadas y mantenidas en desecador con el tiempo.

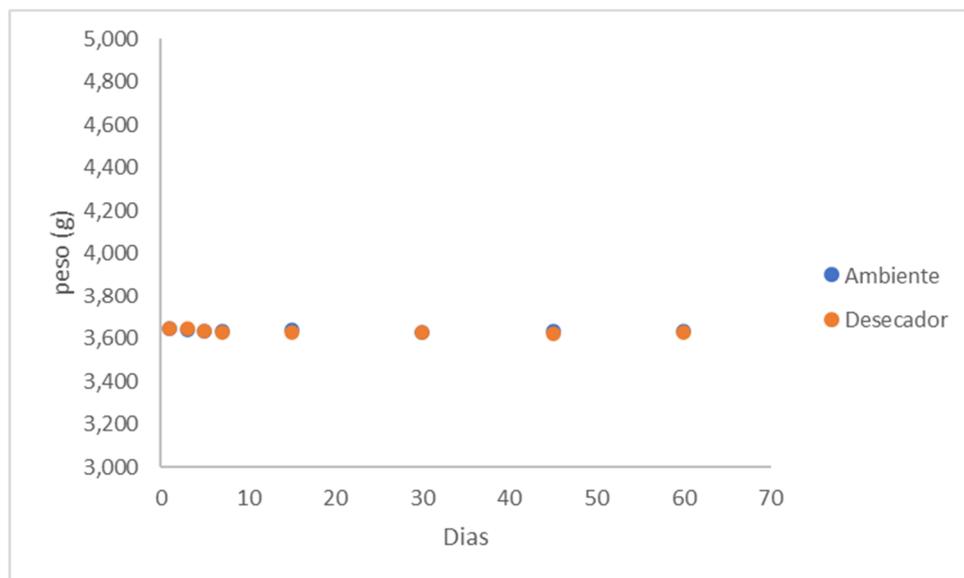


Figura 8. Evolución del peso de las probetas inyectadas y mantenidas tanto en desecador, como en ambiente con el tiempo.

Analizando los datos, se puede ver que tanto las probetas almacenadas en desecador como las almacenadas expuestas al ambiente presentan dimensiones prácticamente idénticas a pesar del paso del tiempo. Además, en cuanto al tipo de almacenamiento se refiere, tampoco se aprecian diferencias significativas. Cabe destacar que una de las fortalezas de la técnica de moldeo por inyección es la repetitividad dimensional del producto obtenido, la cual se puede apreciar viendo las desviaciones tan leves que se han conseguido. En cuanto al peso se refiere, figura 8, tampoco se aprecian diferencias significativas si bien parece que existe un ligero incremento de peso en las probetas almacenadas en ambiente, como consecuencia, probablemente, de la absorción de humedad. No obstante, los cambios son muy leves por lo que es posible descartar el

envejecimiento higrotérmico y destacar la gran estabilidad dimensional mostrada por el PBSA ante cualquier tipo de almacenamiento.

4.1.2 Densidad

La variación de la densidad se puede apreciar en la figura 9 donde se han representado los valores obtenidos en los ensayos frente a los días transcurridos desde la obtención de las probetas. Fundamentalmente, estos ensayos se han llevado a cabo con el fin de analizar el efecto que puede tener el envejecimiento sobre el empaquetamiento de la fracción amorfa del material, ya que la temperatura de transición vítrea (T_g) del PBSA se encuentra por debajo de la temperatura ambiente y, por lo tanto, las cadenas disponen de movilidad suficiente como para que el volumen específico del material se vea alterado en el tiempo. En estudios llevados a cabo sobre el envejecimiento, en el caso del PE y el Nylon 6,6 (PA 6,6) [34] se ha observado el aumento de la densidad debido a la generación de estructuras cristalinas a partir de la fase amorfa. En el caso del PE, esta segunda cristalización se ve favorecida porque su temperatura de transición vítrea (T_g) se encuentra por debajo de la temperatura ambiente. En el caso del Nylon 6,6 (PA 6,6), debido a que se trata de un material higroscópico, la absorción de agua plastifica el material, provocando una disminución significativa en la temperatura de su transición vítrea por debajo de temperatura ambiente, aumentando, en consecuencia, la movilidad del sistema y permitiendo la segunda cristalización.

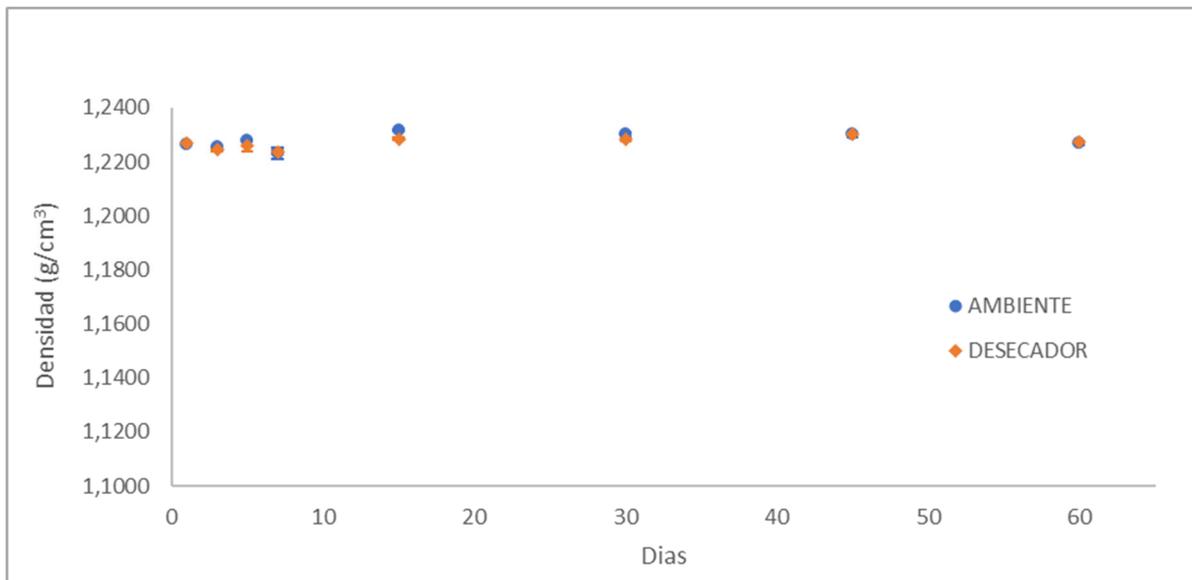


Figura 9. Evolución de la densidad en probetas inyectadas y almacenadas en diferentes ambientes.

Como se puede apreciar en el gráfico, el valor de densidad del PBSA inyectado se encuentra en torno $1,23 \text{ g/cm}^3$, valor muy similar al encontrado en la hoja de especificaciones del material, el cual se expone en la tabla 1. Por otro lado, durante los primeros 15 días se observa una leve variación, la cual parece ser positiva pero, al final, termina siendo muy similar tanto en las

probetas almacenadas en el ambiente como en las almacenadas en el desecador. Sin embargo, la tendencia no es clara y las variaciones realmente son muy pequeñas, por lo que no se consideran significativas. Por otro lado, atendiendo a los diferentes tipos de almacenamiento y efecto de la humedad ambiental, tampoco se ve ninguna tendencia destacable y/o constante, por lo que se podría concluir que ni el periodo de tiempo pasado desde la obtención de las probetas ni el modo de almacenamiento influyen en la densidad del PBSA.

4.1.3 Análisis mecánico-dinámico (DMA)

Los resultados obtenidos mediante la representación de $\tan \delta$ frente al intervalo de temperatura obtenida de los ensayos de DMA se representan en las figuras 10 y 11; además, en la tabla 2 se muestran las temperaturas de transición vítrea obtenidas en cada caso. Aclarar que, para una mejor apreciación, los termogramas han sido desplazados en el eje Y (vertical). El objetivo de estos ensayos es determinar si hay una evolución en la transición vítrea del material como consecuencia del envejecimiento y/o presencia de humedad ambiental.

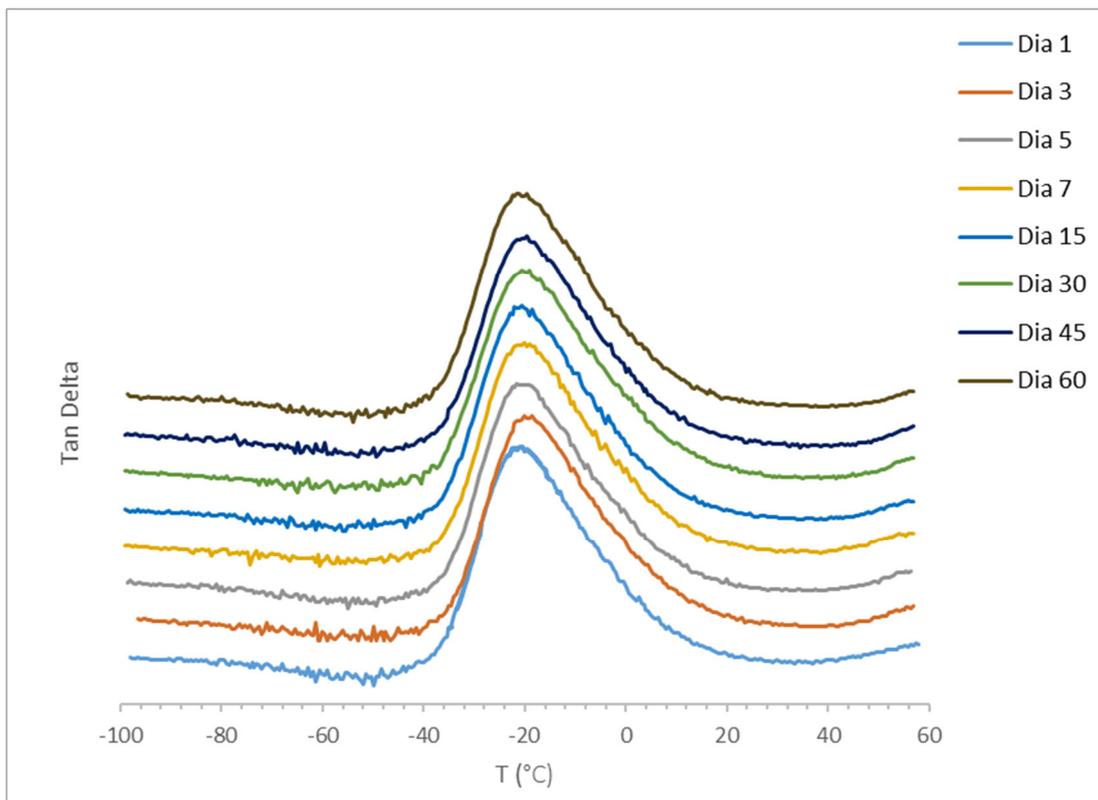


Figura 10. $\tan \delta$ vs T ($^{\circ}\text{C}$) obtenidos mediante DMA para las probetas almacenadas en desecador.

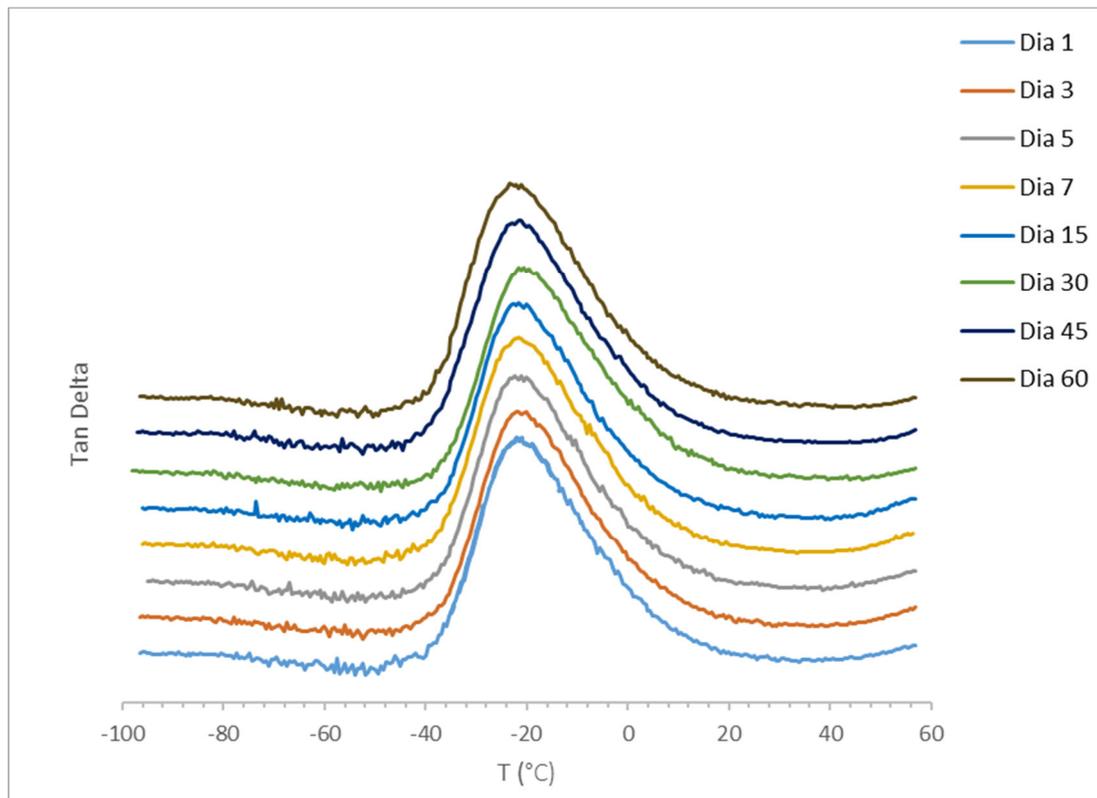


Figura 11. $\text{Tan } \delta$ vs T (°C) obtenidos mediante DMA para las probetas almacenadas en ambiente.

Tanto en la figura 10 como en la figura 11 se advierte que tanto el máximo en $\text{tan } \delta$, en torno a -22 °C, como la anchura de la señal apenas varía con el tiempo. Por tanto, independientemente del tipo de almacenamiento, se puede decir que el tiempo transcurrido desde la obtención de las probetas no afecta a la temperatura de transición vítrea del PBSA, ni por tanto a la dinamicidad del sistema, por lo que, aparentemente, la configuración segmental adquirida en el día 0 se mantiene en el día 60. Por otro lado, si se comparan las T_g de las probetas almacenadas en ambiente con las de las guardadas en desecador, se puede observar que estas últimas muestran valores ligeramente superiores (tabla 2). Ocasionalmente se han reportado procesos de envejecimiento físico y químico inducido por la absorción de agua en resinas de poliéster y vinil éster reforzadas y sin reforzar con fibra de vidrio [33] llegando a observar efecto del envejecimiento higrotérmico. En todos los casos que se analizan, los autores detectan una disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g) como consecuencia del envejecimiento físico y del efecto plastificante del agua absorbida. A pesar de ello, en algún compuesto de los analizados, después de la disminución previamente mencionada, se llega a detectar un aumento en la T_g , la cual es atribuida a una posible reacción de postcurado; aun así, la temperatura de transición vítrea resultante es menor que la del compuesto seco. Por otro lado, en el caso del PET, un poliéster higroscópico y semicristalino, con una T_g superior a la temperatura ambiente [38], se ha reportado también el efecto plastificante del agua absorbida, observándose una disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g) con el aumento del contenido en agua. En el caso del PBSA, a pesar de ser un material higroscópico, no se llega a apreciar

el efecto de la humedad. Esto puede ser debido a la elevada cristalinidad del PBSA y, por tanto, a la pequeña fracción de fase amorfa susceptible de plastificarse, o bien a la disposición de ésta y la restricción que supone la presencia de estructuras cristalinas.

Tabla 2. Temperaturas de transición vítrea obtenidas de los ensayos de DMA.

	T_g ambiente (°C)	T_g desecador (°C)
Día 1	-22	-20
Día 3	-21	-20
Día 5	-22	-20
Día 7	-22	-20
Día 15	-22	-20
Día 30	-20	-20
Día 45	-22	-19
Día 60	-23	-22

4.1.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En este trabajo la calorimetría diferencial de barrido ha sido empleada con el fin de detectar variaciones en las transiciones térmicas del material, mediante el análisis de la temperatura de fusión (T_m) y el grado de cristalinidad (X_c) más concretamente.

En estudios de envejecimiento similares llevado a cabo sobre PHB y PHBV [30], se detecta la presencia del envejecimiento mediante DSC a través de la variación del grado de cristalinidad con el tiempo. En ese estudio concreto se aprecia un aumento del grado de cristalinidad en ambos materiales, atribuible a un aumento del empaquetamiento de las cadenas poliméricas en las lamelas cristalinas como consecuencia de la movilidad segmental ($T_g < T_{ambiente}$) y el envejecimiento.

Los resultados obtenidos de los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC), correspondientes a los termogramas obtenidos durante el primer barrido de calentamiento, se muestran en las figuras 12 y 13 y los resultados más significativos en la tabla 3. Al igual que en los gráficos del DMA, las curvas han sido desplazadas en el eje Y para una mejor visualización:

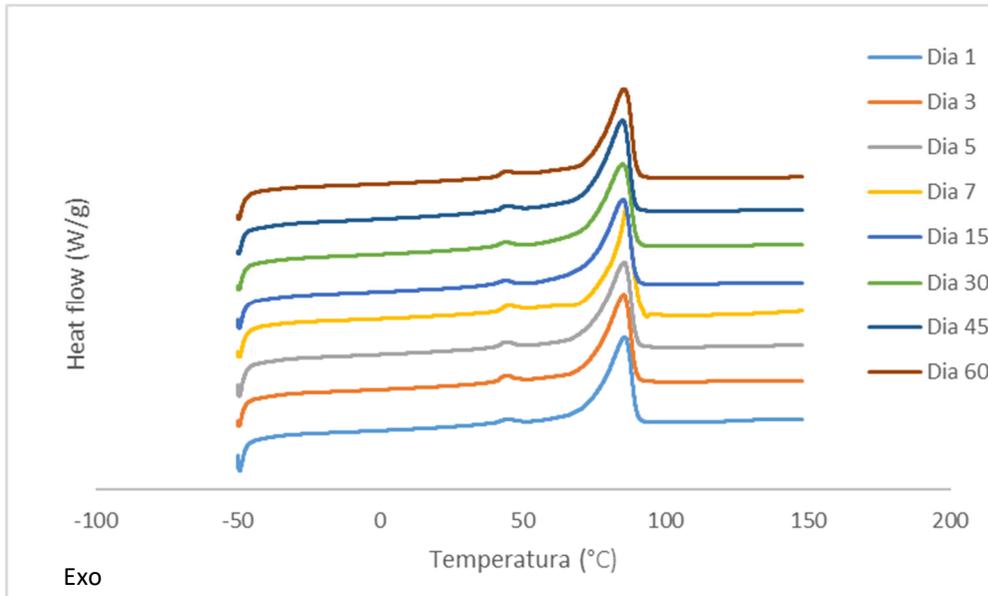


Figura 12. Termogramas de DSC correspondientes al primer barrido de calentamiento de las probetas almacenadas en ambiente.

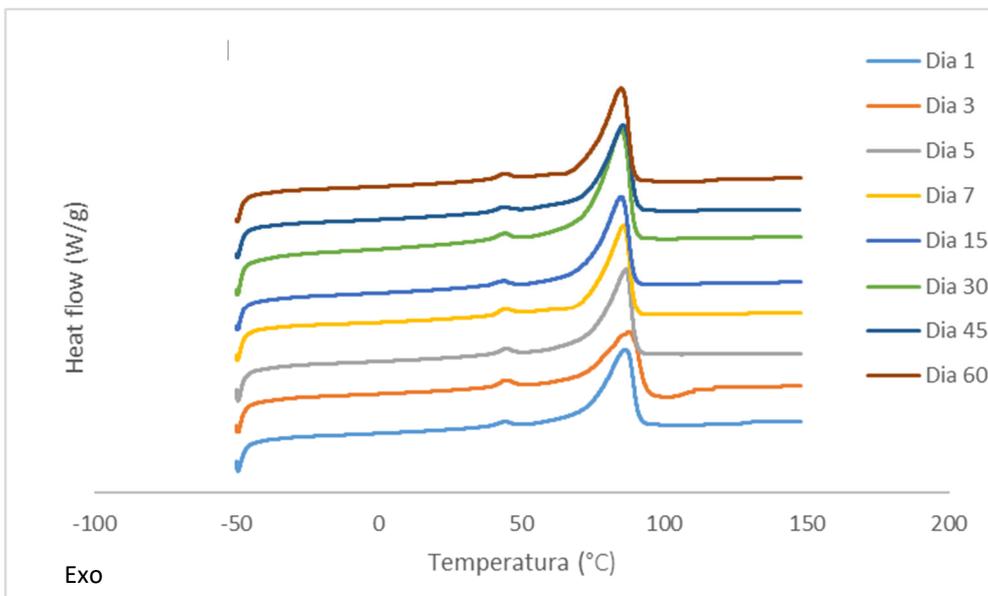


Figura 13. Termogramas de DSC correspondientes al primer barrido de calentamiento de las probetas almacenadas en desecador.

En los termogramas correspondiente al primer día, día 1, se advierte la presencia de dos picos endotérmicos, uno principal, en torno a 86 °C, correspondiente a la fusión del PBSA [39, 40], y otro pico secundario previo al principal, en torno a 40 °C cuyo origen aún no está muy claro. Por otro lado, atendiendo a todas las curvas de ambas figuras se observa que no hay cambios considerables durante el transcurso del tiempo en las probetas almacenadas tanto en ambiente como en desecador. Asimismo, analizando las figuras por separado, tampoco se aprecia una variación significativa en las curvas, las cuales, mantienen una apariencia muy similar

independientemente de la presencia o no de humedad. En la tabla 3 se pueden ver las temperaturas de fusión y los grados de cristalinidad obtenidos. Tal y como se observa, tanto las temperaturas de fusión como el grado de cristalinidad son muy similares, independientemente del tiempo de almacenamiento. Si bien el grado de cristalinidad parece aumentar ligeramente con el tiempo, este aumento está dentro del error experimental, por lo que no va a ser considerado. Por lo tanto, nuevamente se obtiene que apenas hay variaciones considerables como consecuencia del envejecimiento en el tiempo, ni por el tipo de almacenamiento.

Tabla 3. Temperatura de fusión (T_m) y grado de cristalinidad (X_c) obtenidos de las mediciones a lo largo del tiempo y en diferente almacenamiento.

	Ambiente		Desecador	
	T_m (°C)	X_c (%)	T_m (°C)	X_c (%)
Día 1	86	42	87	42
Día 3	85	44	88	46
Día 5	86	43	87	43
Día 7	86	45	86	43
Día 15	85	46	85	45
Día 30	85	44	85	57
Día 45	85	44	86	46
Día 60	86	45	85	47

4.1.5 Difracción de rayos-X

La difracción de RX de ángulo bajo proporciona información acerca de las dimensiones de las estructuras cristalinas presentes en el sistema. En un principio se han ensayado dos tipos de muestras: la muestra del día 1, mantenida a ambiente y en desecador, y sobre la que se han llevado a cabo todos los ensayos a lo largo del tiempo (figuras 14 y 15) y muestras obtenidas de probetas diferentes, mantenidas en similares condiciones (figura 16). Dado que los mejores resultados, en cuanto a reproducibilidad se refiere, se han obtenido con el primer caso, son estos los resultados que van a ser analizados, a pesar de ser complementados con el segundo caso.

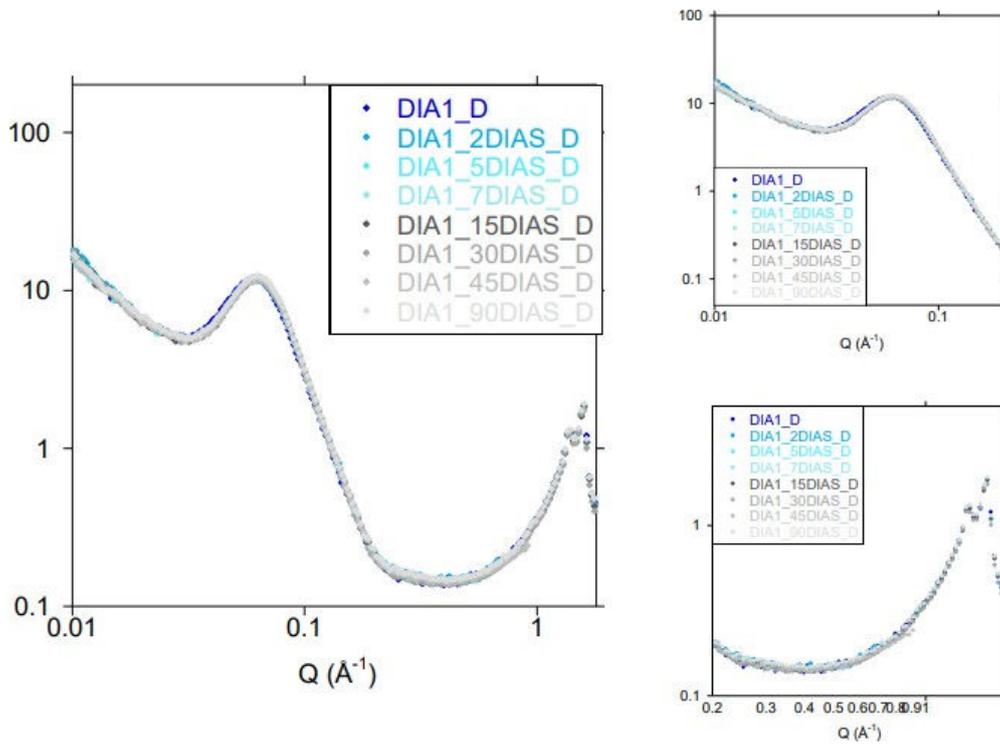


Figura 14. Evolución en el tiempo del difractograma de la muestra del DIA 1 almacenada en desecador.

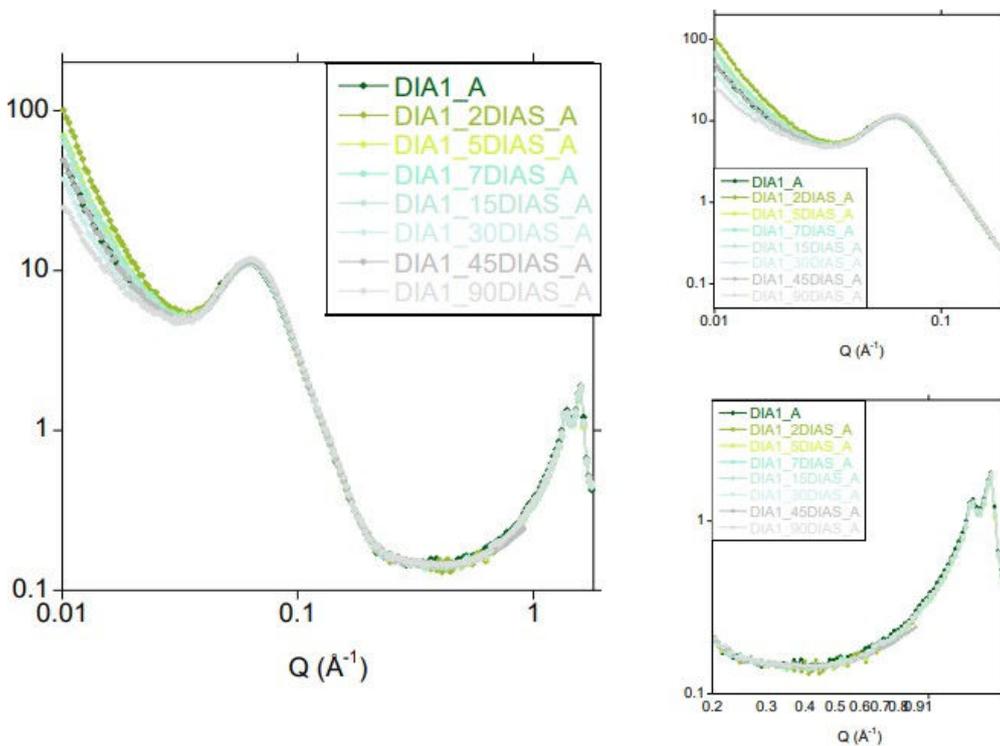


Figura 15. Evolución en el tiempo del difractograma de la muestra del DIA 1 almacenada en ambiente.

Tal y como se aprecia en estas figuras, figura 14 y 15, las curvas superponen en prácticamente todo el intervalo del parámetro Q . Únicamente se diferencian en la región de bajos valores de Q , tal y como se muestra en la ampliación de la figura 16.

Así, en las muestras almacenadas en ambiente se llegan a detectar ciertas variaciones en las intensidades de Q con el tiempo de almacenamiento que no son apreciables en las muestras almacenadas en el desecador. Estas variaciones se dan en valores de Q bajas, los cuales corresponden a mayores distancias interlamelares, puesto que Q y d son inversamente proporcionales. Esta misma variación también ha sido detectada en los resultados correspondientes a diferentes muestras y diferentes almacenamientos, como se puede observar en la figura 16, con la única excepción de los DIAS 2, 6 y 8 de ambiente, donde no se ve el aumento de intensidad. Por otro lado, en la figura 17 se muestra una ampliación de los resultados obtenidos para la muestra del DÍA 1. En esta ampliación se advierte un ligero desplazamiento del pico hacia Q más altas – distancias interlamelares más bajas con el transcurso de los días. Ello significaría que la distancia entre lamelas se reduce con el tiempo, siendo, no obstante, dicho desplazamiento similar en ambas muestras, independientemente del almacenamiento. Esta observación podría relacionarse con pequeños aumentos de cristalinidad identificado en el DSC según aumenta el tiempo de almacenamiento s. Sin embargo, este desplazamiento es muy pequeño y la variación obtenida en la cristalinidad mediante DSC está dentro del error experimental, por lo que este resultado debería tomarse con precaución.

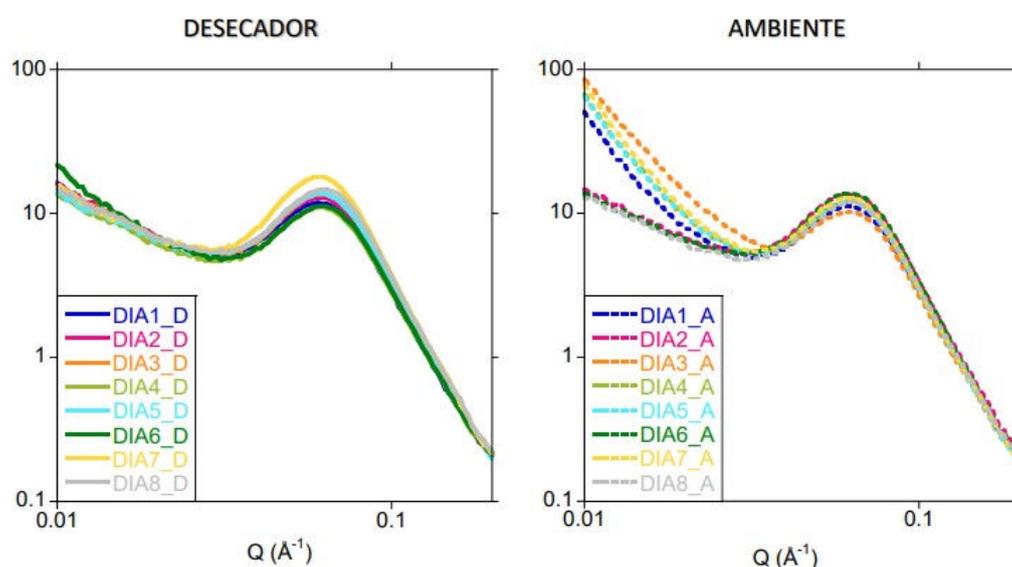


Figura 16. Evolución en el tiempo de los difractogramas obtenidos para diferentes muestras almacenadas tanto en desecador como en ambiente.

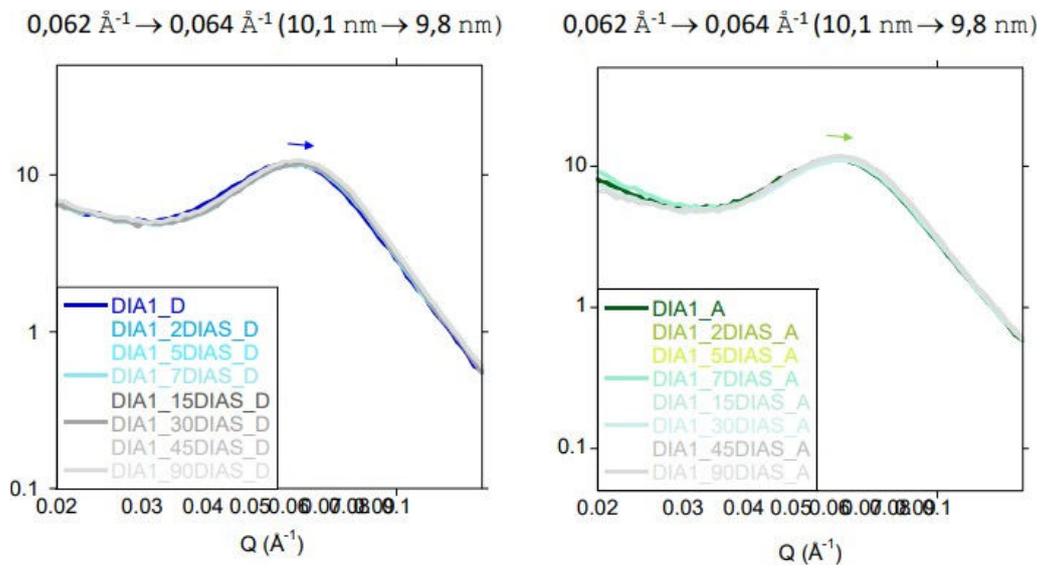


Figura 17. Observación del desplazamiento a distancias más bajas en el seguimiento de las muestras del DIA 1.

4.1.6 Ensayos de tracción

De todos los parámetros que pueden ser analizados en un ensayo de tracción, se han seleccionado para su discusión el módulo de Young, el esfuerzo a fluencia y la deformación a rotura, por ser los más sensibles al envejecimiento.

Módulo de Young

Los resultados obtenidos de la evolución del módulo de Young durante los días programados y en los diferentes almacenamientos se pueden ver tanto en la tabla 4 como en la figura 18, junto a la correspondiente desviación estándar.

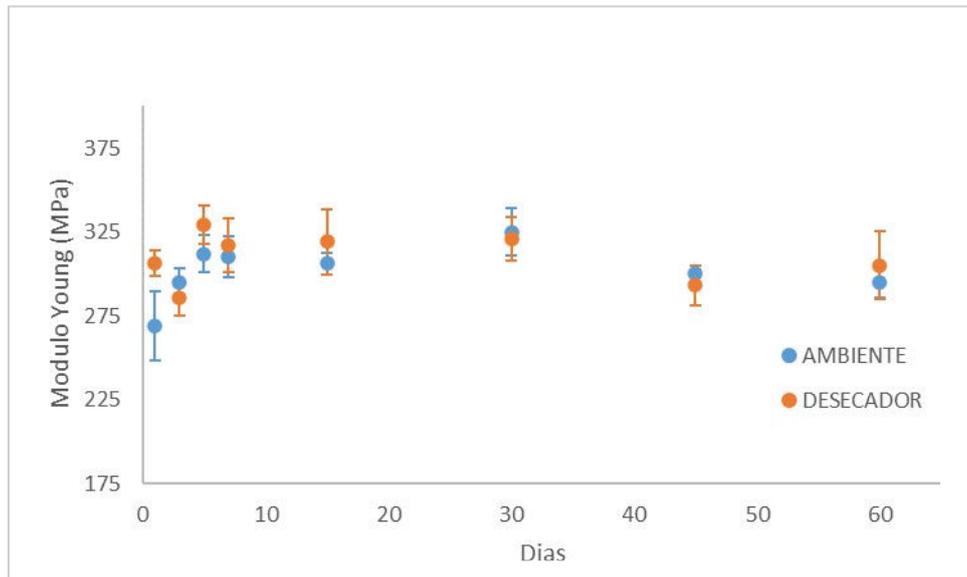


Figura 18. Evolución del módulo de Young con el tiempo y el tipo de almacenamiento.

En cuanto al resultado del ensayo obtenido el primer día, como se puede observar en la tabla 4, los valores se sitúan en torno a 306 Mpa para las probetas almacenadas en desecador y alrededor de 269 Mpa para las probetas almacenadas en ambiente. Estos valores son similares a los proporcionados en la hoja de especificaciones (tabla 1).

Por otro lado, analizándolos de forma individual, no se ven tendencias claras sobre una evolución en el módulo de Young con el tiempo de almacenamiento. A su vez, en la comparativa entre almacenamientos, salvo el primer día, no se observan diferencias en los valores obtenidos.

Estos resultados no son los esperados, puesto que en otros estudios con biopolíesteres como el PHB y PHBV [30] o mezclas y composites de PLA [31] el módulo de Young aumenta con el tiempo

de envejecimiento ya que al aumentar la cristalización y bajar el volumen libre del material, el material se vuelve más rígido. Por otro lado, atendiendo al estudio del efecto de la absorción de la humedad llevado a cabo sobre poliamidas 6,6 y poliamidas 6,6 reforzadas con fibras de vidrio [34], se observa la caída considerable del módulo de Young durante las primeras 24h, cuando el polímero absorbe la mayoría de la humedad. Esta caída se atribuye al efecto plastificante de la humedad, el que hace que el material se vuelva menos rígido. En el caso de los resultados obtenidos para el PBSA, si bien se puede pensar que existe una pequeñas absorción de humedad y un pequeños cambio en la cristalinidad, éstos no parecen ser tan significativos como para reflejarse en una variación del módulo de Young.

Tabla 4. Valores del módulo de Young (MPa) obtenidos de los ensayos de tracción.

	MÓDULO DE YOUNG (MPa)	
	AMBIENTE	DESECADOR
Día 1	269 ± 21	306 ± 8
Día 3	295 ± 8	286 ± 11
Día 5	312 ± 11	329 ± 11
Día 7	310 ± 12	317 ± 16
Día 15	306 ± 6	319 ± 19
Día 30	325 ± 14	321 ± 13
Día 45	300 ± 2	293 ± 12
Día 60	295 ± 9	305 ± 20

Esfuerzo de fluencia

Al igual que el módulo de Young, el análisis del esfuerzo de fluencia se ha realizado representando los datos obtenidos en la figura 19 y agrupando los valores numéricos en la tabla 5.

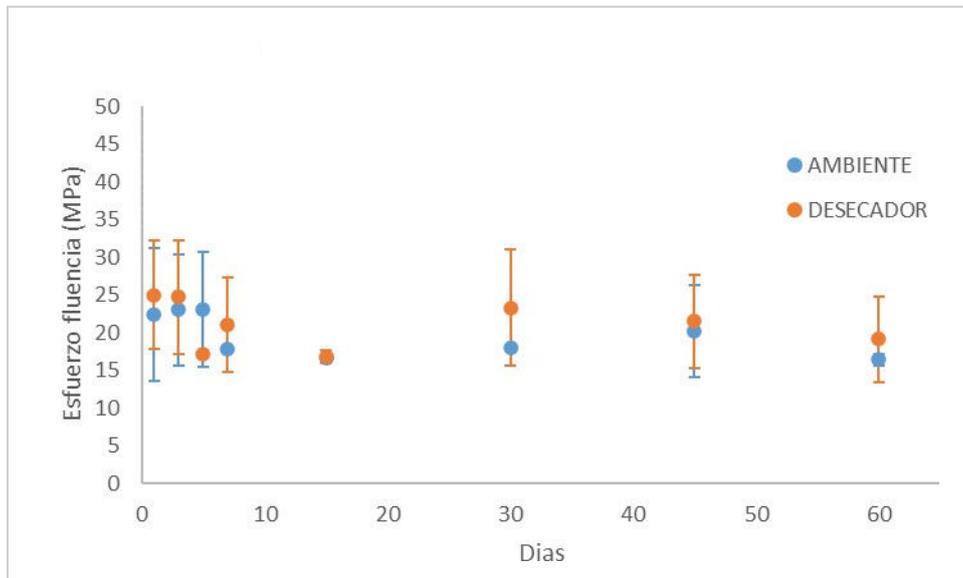


Figura 19. Progresión del esfuerzo de fluencia respecto a tiempo en diferentes ambientes.

Los resultados obtenidos durante el primer día dan unos valores en torno a 24 MPa, siendo valores muy similares a otros obtenidos de la literatura [39]. Asimismo, analizando los almacenamientos de forma individual, no se obtienen tendencias claras que describan una evolución del material en el tiempo. Tampoco se aprecian diferencias significativas en los valores obtenidos al hacer una comparativa entre los almacenamientos.

Tabla 5. Valores registrados del esfuerzo de fluencia (MPa) en los ensayos de tracción.

	ESFUERZO A FLUENCIA (MPa)	
	AMBIENTE	DESECADOR
Día 1	22,4 ± 8,8	25,0 ± 7,2
Día 3	23,0 ± 7,4	24,7 ± 7,5
Día 5	23,1 ± 7,6	17,2 ± 0,4
Día 7	17,8 ± 0,2	21,0 ± 6,3
Día 15	16,7 ± 0,4	16,8 ± 0,8
Día 30	18,0 ± 0,3	23,3 ± 7,7
Día 45	20,2 ± 6,2	21,5 ± 6,2
Día 60	16,4 ± 7,6	19,1 ± 5,6

Deformación a rotura

La evolución de la deformación de rotura se ha representado en la figura 20, registrándose los promedios numéricos con sus respectivas desviaciones estándares en la tabla 6.

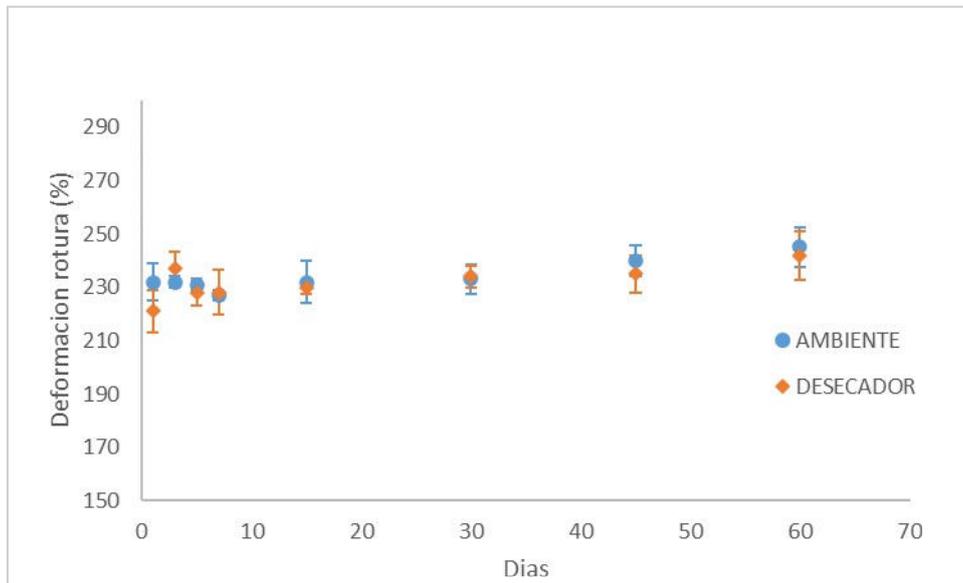


Figura 20. Progresión de la deformación de rotura en los ensayos de tracción.

Analizando los resultados obtenidos de la deformación a rotura del primer día, se observan unos valores muy similares, al igual que en el esfuerzo a fluencia, tanto para las probetas de ambiente como para las de desecador los cuales se encuentran en torno a una deformación del 225%. Realmente se trata de valores que no corresponden al encontrado en la hoja de especificaciones (tabla 1), el cual indica que la deformación a rotura debería ser superior al 360%. Por otro lado, no se aprecia una tendencia clara en cada almacenamiento, puesto que los valores varían dentro de la horquilla de error. A su vez, tampoco se observa una diferencia significativa cuando se comparan los diferentes tipos de almacenamientos. En la literatura, sin embargo, se describen resultados diferentes a los obtenidos en este trabajo. En el estudio del efecto de la absorción de humedad en poliamidas 6,6 reforzadas y sin reforzar [34], se describe un aumento de la deformación a rotura con el aumento de absorción de humedad, debido al efecto plastificante de la humedad. Sin embargo, en estudios de envejecimiento con PHB y PHBV [30] o mezclas y composites de PLA [31] se ha observado una disminución en la capacidad de deformación a rotura debido al aumento de la cristalización con el envejecimiento, puesto que, al aumentar la rigidez, debido al mayor empaquetamiento provocado por el envejecimiento, la capacidad de deformación ha de ser inferior.

Tabla 6. Valores de la deformación de rotura (%) extraídos de los ensayos de tracción.

	DEFORMACIÓN DE ROTURA (%)	
	AMBIENTE	DESECADOR
Día 1	232 ± 7	221 ± 8
Día 3	232 ± 2	237 ± 6
Día 5	231 ± 2	228 ± 5
Día 7	227 ± 2	228 ± 8
Día 15	232 ± 7	230 ± 2
Día 30	233 ± 5	234 ± 4
Día 45	240 ± 6	235 ± 7
Día 60	245 ± 8	242 ± 9

4.1.7 Ensayos de impacto

Los resultados del parámetro resistencia al impacto obtenidos mediante de los ensayos de impacto con configuración Izod han sido representados en la figura 21. Los promedios junto con las desviaciones estándares de cada día se muestran en la tabla 7. Cabe destacar que ninguna probeta se ha roto por completo, llegándose únicamente a desgarrar en el primer impacto, tal y como aparece reflejado en la hoja de especificaciones (tabla 1). Por lo tanto, la resistencia al impacto de las probetas inyectadas de PBSA realmente es superior a los datos que se muestran a continuación, los cuales han de ser tomados con cierta precaución.

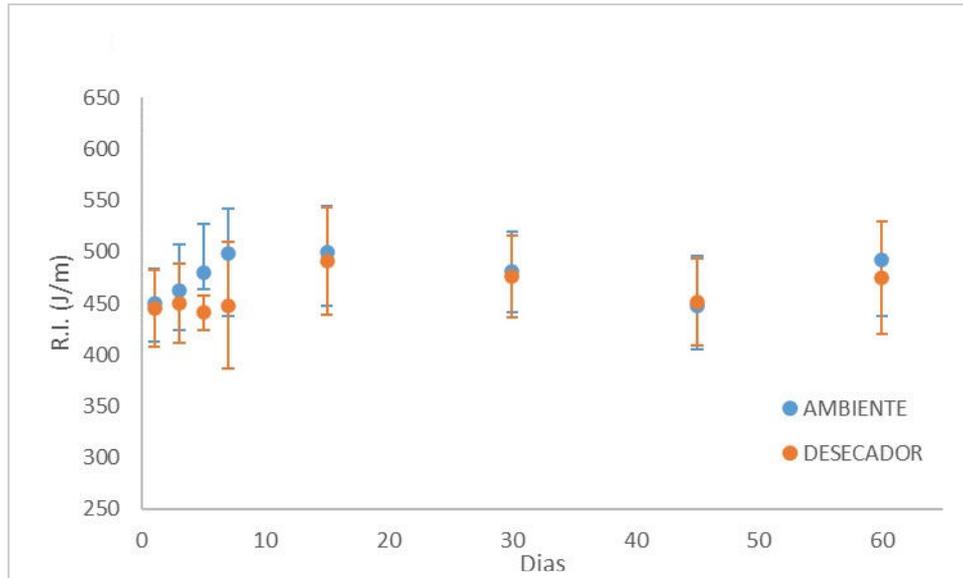


Figura 21. Representación gráfica de la resistencia al impacto frente al tiempo, resultado de los ensayos de impacto.

Analizando los valores obtenidos el primer día de ensayos, se observan respuestas muy similares para ambos almacenamientos. Por otra parte, a pesar de observarse un claro aumento en los 7 primeros días en las probetas almacenadas en ambiente, no se observa ninguna tendencia clara, al igual que en las probetas almacenadas en desecador, donde el aumento inicial no es tan evidente. En cuanto a la comparativa entre almacenamientos, apenas se obtienen diferencias, salvo en a los 5 días, donde los valores obtenidos no están dentro de la desviación estándar del otro almacenamiento.

Tabla 7. Resultados de los ensayos de impacto (J/m).

	RESISTENCIA AL IMPACTO (J/m)	
	AMBIENTE	DESECADOR
Día 1	450 ± 33	445 ± 37
Día 3	462 ± 45	450 ± 38
Día 5	480 ± 47	441 ± 17
Día 7	499 ± 43	448 ± 62
Día 15	500 ± 44	491 ± 52
Día 30	481 ± 39	476 ± 40
Día 45	447 ± 49	451 ± 42
Día 60	492 ± 37	475 ± 55

4.2 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA IMPRESIÓN 3D

Después de analizar los resultados del estudio de envejecimiento del PBSA, se ha descartado la hipótesis que atribuía los cambios vistos entre los trabajos previos [39–41] al envejecimiento del material en el tiempo y/o la humedad. Por ello, se ha llevado a cabo un estudio de envejecimiento similar en probetas obtenidas mediante impresión 3D, utilizando la técnica de fabricación con filamento fundido (FFF, Fused Filament Fabrication). Para ello, se han impreso probetas para ensayos de tracción y se han realizado ensayos de estabilidad dimensional, densidad, tracción, DSC y DMA en un periodo de 30 días – esta vez de forma secuencial ensayando en los días 1, 15 y 30 – y almacenadas en ambiente – puesto que no se han visto diferencias considerables –, con el fin de averiguar si la propia impresión 3D podría ser la responsable de esta variación en las propiedades.

4.2.1 Estabilidad dimensional

En los siguientes gráficos (figura 22 y 23) se muestran los resultados obtenidos correspondientes a la estabilidad dimensional. En este punto, cabe destacar que, al contrario que el moldeo por inyección, la reproducibilidad dimensional de las probetas obtenidas mediante impresión 3D es bastante cuestionable.

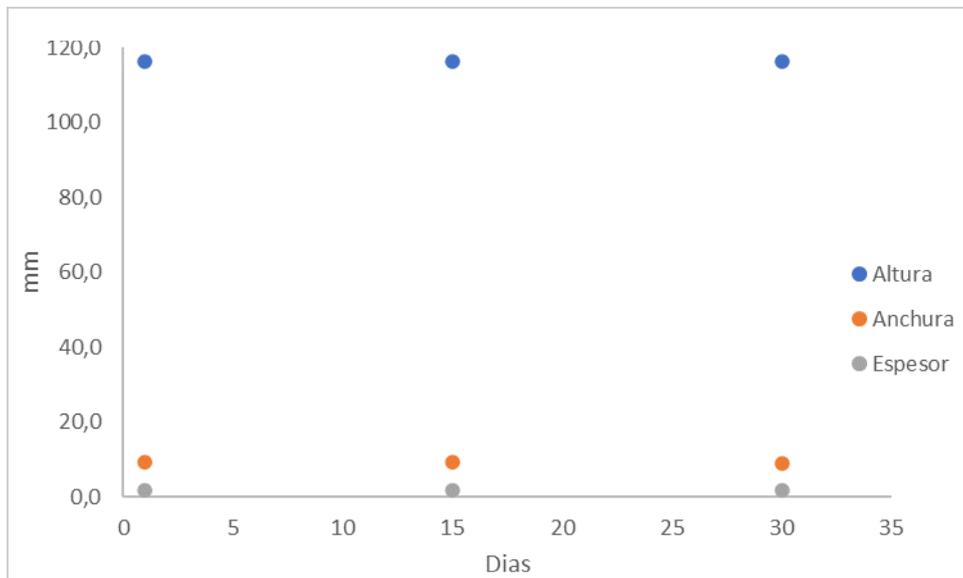


Figura 22. Resultados obtenidos de los ensayos de estabilidad dimensional de las probetas obtenidas por impresión 3D.

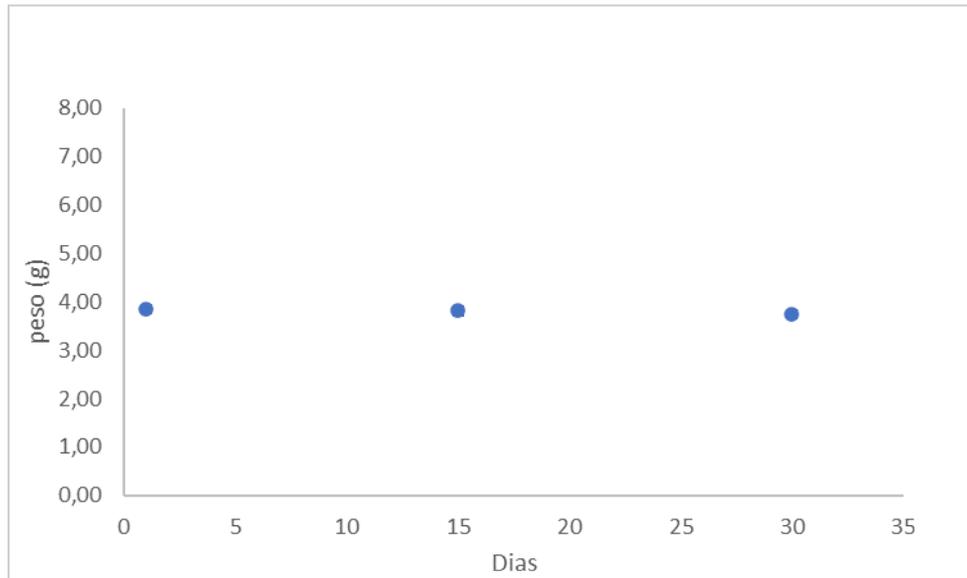


Figura 23. Resultados obtenidos de los ensayos de estabilidad en peso de las probetas obtenidas por impresión 3D.

Analizando los gráficos, a pesar de las dificultades que muestra la técnica a la hora de reproducir la misma pieza, se observa que los valores obtenidos en los diferentes días de ensayo no muestran variaciones considerables en cuanto a la estabilidad dimensional en el tiempo. Sin embargo, sí muestran diferencias al compararlas con las probetas obtenidas mediante el moldeo por inyección, ya que las probetas obtenidas por inyección tenían dimensiones en torno a 114 mm en altura, frente a los 116 mm en las probetas obtenidas por impresión 3D o una largura de 6 mm frente a los 9 mm que presentan las probetas obtenidas mediante impresión 3D. No obstante, estas diferencias se atribuyen más a la pobre reproducibilidad de la impresión 3D que al propio proceso de envejecimiento.

4.2.2 Densidad

Los resultados obtenidos de los ensayos de densidad se han representado en el siguiente gráfico (figura 24):

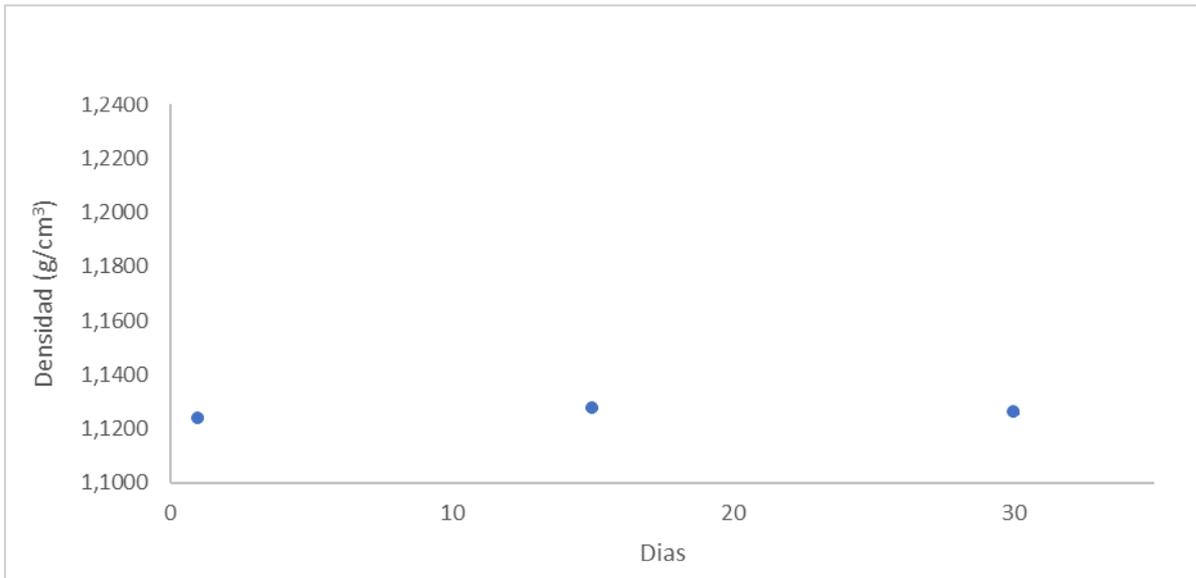


Figura 24. Representación gráfica de los resultados obtenidos en los ensayos de densidad de las probetas de impresión 3D.

Tal y como se observa, no se aprecia una variación significativa en los valores de la densidad con el tiempo transcurrido. Sin embargo, si se comparan estos valores con los obtenidos para las probetas inyectadas, sí se advierte una disminución de la densidad en las probetas obtenidas por 3D. Esta disminución de densidad es relativamente lógica, ya que en la inyección el material rellena un molde bajo presión, con un elevado grado de compactación, mientras que en la impresión 3D, el material se deposita capa a capa a presión atmosférica, pudiendo existir pequeños huecos e imperfecciones superficiales. No obstante, se consideran diferencias muy importantes para ser únicamente atribuibles al método de procesado.

4.2.3 Análisis mecánico-dinámico (DMA)

Los resultados obtenidos del ensayo de análisis mecánico-dinámico han sido representados gráficamente (figura 25) y recogido en la tabla 8.

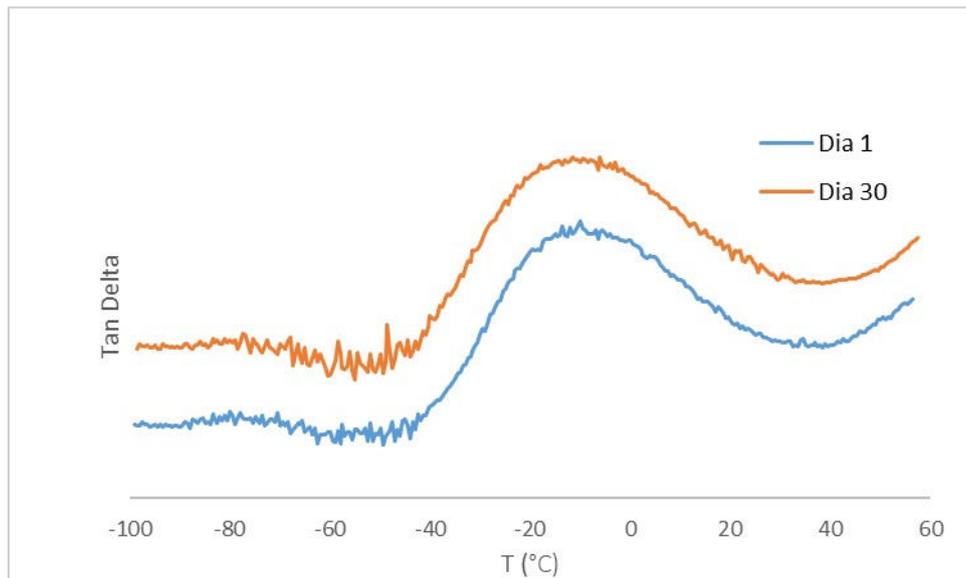


Figura 25. $\tan \delta$ vs T ($^{\circ}\text{C}$) obtenidos mediante DMA para las probetas obtenidas por impresión 3D.

Atendiendo a los valores de $\tan \delta$, apenas se observan cambios significativos tanto en la altura como en la posición del máximo del factor de pérdidas con el tiempo. Sin embargo, si se comparan con los valores obtenidos en las probetas inyectadas, se advierte un aumento importante de la T_g , de -22 $^{\circ}\text{C}$ para las probetas inyectadas, a -10 $^{\circ}\text{C}$ para las obtenidas mediante impresión 3D. Esto lleva a pensar que el material ha sufrido cambios. La primera hipótesis podría estar relacionada con la propia impresión 3D y las estructuras cristalinas formadas. Un aumento de cristalinidad vendría a situar a una mayor fracción de fase amorfa entre las entidades cristalinas, lo cual podría suponer una rigidificación de ésta, y el consiguiente aumento de la T_g . La otra opción sería que el propio filamento ha visto alterada su naturaleza química debido a su propio proceso de obtención, o al almacenamiento. Respecto al análisis de la intensidad de los máximos de $\tan \delta$ entre las probetas inyectadas e impresas en 3D, se aprecia una diferencia considerable, puesto que en las probetas inyectadas los máximos se colocan en torno a 0,17, mientras que en las probetas obtenidas por impresión 3D se sitúan en torno a 0,08. Dicha diferencia sería atribuible a la proporción de fase amorfa en el material, siendo superior en las probetas inyectadas, ya que presentan un valor significativamente mayor. Sin embargo, en estudios en los que se comparan productos de PLA obtenidos mediante moldeo por inyección y mediante impresión 3D [12, 42] se obtienen temperaturas de transición vítrea (T_g) muy similares – apenas 2 $^{\circ}\text{C}$ de diferencia. Por lo tanto, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este estudio y comparándolos con los hallados en la bibliografía, la diferencia tan notable observada en este trabajo tiene que deberse a otros factores.

Tabla 8. Evolución de la temperatura de transición vítrea con el transcurso del tiempo en probetas obtenidas mediante impresión 3D.

	T_g ambiente (°C)
Día 1	-10
Día 30	-12

4.2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los resultados obtenidos en los ensayos correspondientes al primer barrido de calentamiento se han representado en la figura 26 y tanto los valores de las principales transiciones como los grados de cristalinidad se recogen en la tabla 9.

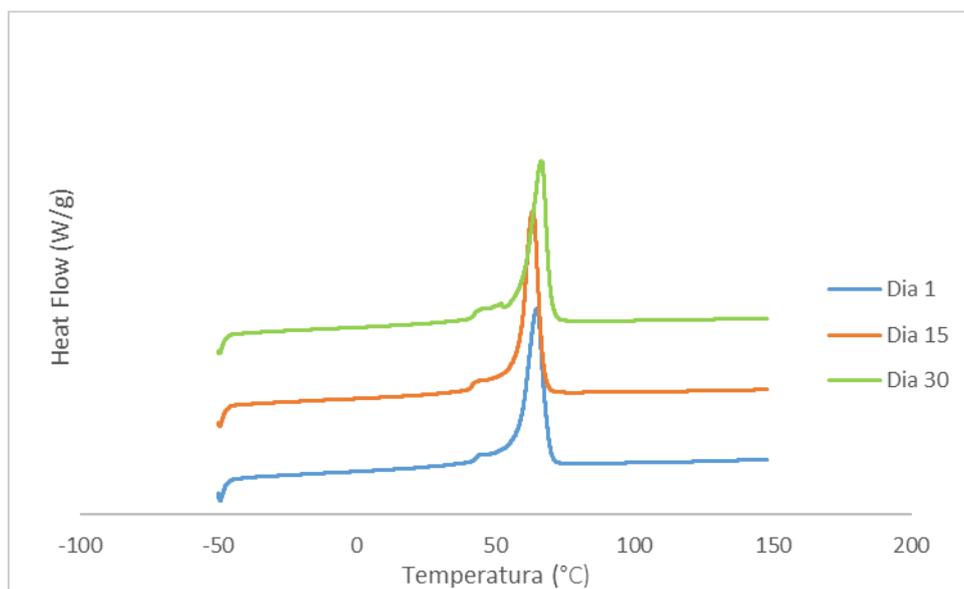


Figura 26. Termogramas de DSC correspondientes al primer barrido de calentamiento de las probetas obtenidas mediante impresión 3D.

Al igual que en las probetas de inyección, los termogramas muestran una endoterma principal en torno a 65 °C, y una secundaria en torno a 45 °C. En cuanto a su evolución en el tiempo se refiere, no se aprecian cambios muy significativos, tal como queda reflejado en los valores de T_m y X_c de la tabla 9:

Tabla 9. Valores de T_m y cristalinidad obtenidos de las probetas producidas por impresión 3D.

	$T_m, ^\circ\text{C}$	$X_c, \%$
Día 1	65	74
Día 15	63	78
Día 30	67	77

Sin embargo, sí se aprecia un cambio importante respecto a los valores de T_m y X_c obtenidos en las probetas de inyección. Así, en las probetas de inyección se obtuvo una temperatura de fusión en torno a los 85 °C y una cristalinidad del 44%. En diferentes estudios [12, 42] se ha observado un mayor grado de cristalinidad en las probetas obtenidas mediante impresión 3D, atribuyendo este aumento a la diferencia en la velocidad de enfriamiento –inferior en la impresión 3D. Una menor velocidad de enfriamiento supone que las cadenas poliméricas tengan más tiempo para alcanzar un mayor y mejor empaquetamiento dando lugar a un grado de cristalinidad superior. Sin embargo, las diferencias de cristalinidad reportadas distan mucho de las obtenidas en este trabajo. Por tanto, se refuerza la hipótesis de que sea otro factor –no la propia técnica de impresión– el responsable de las variaciones encontradas.

4.2.5 Ensayos de tracción

Al igual que en la primera parte del proyecto, se han realizado ensayos de tracción en los diferentes días propuestos, centrando el trabajo en el estudio del módulo de Young, el esfuerzo de fluencia y la deformación a rotura.

Módulo de Young

Los resultados obtenidos se muestran de forma numérica en la tabla 10 y de forma gráfica en el siguiente gráfico (figura 27):

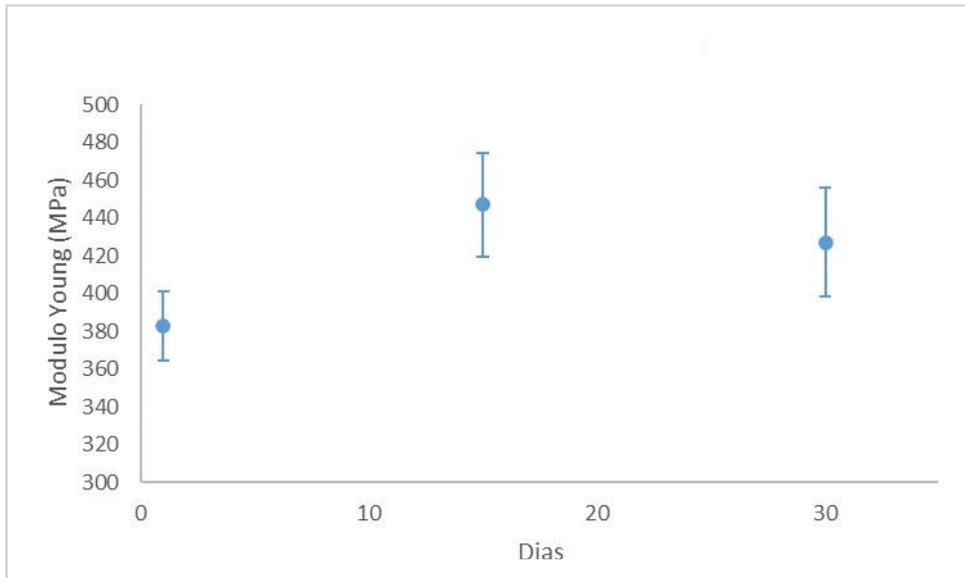


Figura 27. Evolución del módulo de Young con el tiempo.

Tal y como se observa, el módulo de Young incrementa a los 15 días de haberse impreso la probeta, pero vuelve a disminuir a los 30 días. Dado que no se ve una tendencia clara, resulta complejo llegar a ninguna conclusión. En este punto, es importante destacar la gran variabilidad en los resultados, la cual estaría directamente relacionada con la calidad de la impresión 3D. Al comparar los resultados con los obtenidos por moldeo por inyección, se obtiene que los valores del módulo de Young obtenidos mediante impresión 3D son significativamente superiores, ya que en las probetas obtenidas mediante inyección se obtuvieron módulos de Young en torno a 300 MPa.

Tabla 10. Valores del módulo de Young (MPa) obtenidos de los ensayos de tracción.

		MÓDULO DE YOUNG (MPa)
		AMBIENTE
Día 1		383 ± 18
Día 15		447 ± 27
Día 30		427 ± 29

En base a los trabajos consultados en bibliografía [12, 42], bien es cierto que se reporta una mayor rigidez en las probetas obtenidas mediante impresión 3D, pero nuevamente la diferencia es considerablemente menor a la obtenida en este trabajo. Por tanto, es de suponer que la diferencia no es atribuible únicamente al tipo de procesado. Además, pese a no haber variaciones importantes respecto a un trabajo previo realizado con este material [39], en los que

se medían las propiedades mecánicas del mismo, sí son importantes las diferencias encontradas con los valores determinados por Iruretagoyena y col. [40], los cuales se hallaban en torno a 308 MPa, dado que se supone que, en este último, también se ha utilizado el mismo material (PBSA NaturePlast, grado PBE001).

Esfuerzo de fluencia

En la figura 28 se han representado los valores obtenidos del esfuerzo de fluencia y se han tabulado los promedios junto con las desviaciones en la tabla 11.

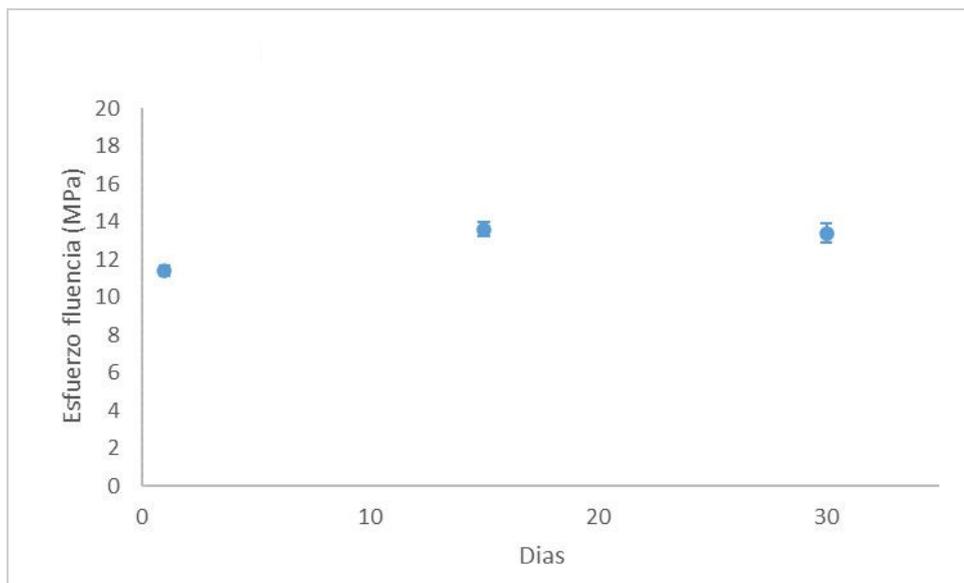


Figura 28. Evolución del esfuerzo a fluencia con el tiempo.

En este caso, se observa un ligero incremento entre los días 1 y 15 desde la impresión, pero al igual que en el módulo de Young, estos incrementos no siguen una tendencia clara, por lo que podría considerarse que no se ven afectados por el tiempo de forma significativa. Por otra parte, en la comparación con las probetas obtenidas mediante moldeo por inyección, sí se ven diferencias significativas, puesto que el esfuerzo de fluencia de las probetas obtenidas mediante impresión 3D es considerablemente más bajo que el observado en las probetas obtenidas por inyección (20 MPa).

Tabla 11. Valores del esfuerzo de fluencia (MPa) obtenidos de los ensayos de tracción.

	ESFUERZO DE FLUENCIA (MPa)
	AMBIENTE
Día 1	11,4 ± 0,3
Día 15	13,6 ± 0,4
Día 30	13,4 ± 0,5

Los valores obtenidos, comparados con los obtenidos en los trabajos previos de Pascal y col.[41] e Iruretagoyena y col. [40] son significativamente más bajos, al igual que en otros trabajos que se encuentran en la literatura llevados a cabo con el mismo grado de material [39].

Deformación a rotura

En la figura 29 y en la tabla 12 se representan los resultados obtenidos respecto a la deformación a rotura.

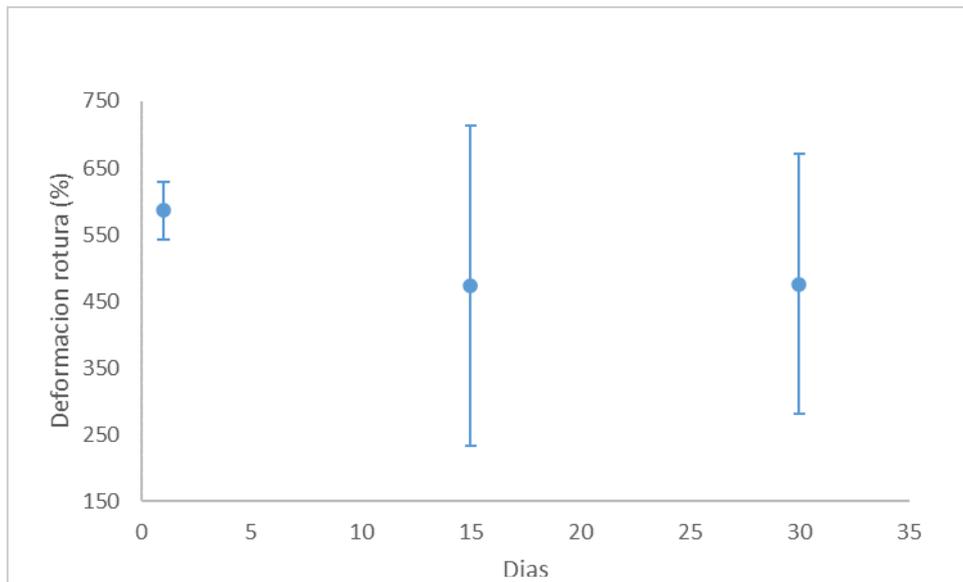


Figura 29. Evolución de la deformación a rotura con el tiempo

Tal y como se observa en la figura, las deformaciones a rotura obtenidas no varían de forma significativa con el tiempo. Si bien es cierto que las horquillas de error correspondientes a los días 2 y 3 son muy amplias, sí se obtiene un gran incremento en la capacidad de deformación a rotura respecto a las probetas inyectadas.

Tabla 12. Valores de la deformación a rotura (%) obtenidos de los ensayos de tracción.

	DEFORMACIÓN A ROTURA (%)
	AMBIENTE
Día 1	586 ± 44
Día 15	474 ± 240
Día 30	476 ± 195

Realmente se trata de un resultado no esperado puesto que se ha obtenido que el material impreso es más rígido que el inyectado. Además, comparando los resultados con los trabajos previos a este [40, 41] los resultados no son los esperados, puesto que en el trabajo de Pascal y col. [41] se obtiene una deformación a rotura muy inferior a los otros trabajos, mostrando un material frágil y comparando con los resultados obtenidos por Iruretagoyena y col. [40], en este trabajo se ha obtenido una diferencia notable, siendo un material más dúctil el de este trabajo, a pesar de ser, supuestamente, del mismo grado. Nuevamente, estos resultados refuerzan la teoría de que hay un factor externo al procesado que afecta directamente a las propiedades térmicas y mecánicas del material.

4.3 ESTUDIO DEL MATERIAL DE PARTIDA

Hasta ahora se ha observado que las probetas obtenidas mediante impresión 3D tienen propiedades considerablemente diferentes a las obtenidas mediante moldeo por inyección, sin que el tiempo y/o las condiciones ambientales de humedad afecten al material en un periodo razonable de tiempo. Asimismo, según los diferentes trabajos consultados, las diferencias observadas entre el moldeo por inyección y 3D no son tan extremas como las obtenidas en este trabajo. Por tanto, se ha optado por estudiar la naturaleza del material de partida, esto es, la granza utilizada para el moldeo por inyección y la granza utilizada para la fabricación del filamento de impresión 3D. Realmente se trata de dos lotes diferentes, suministrados por la misma empresa y bajo el mismo nombre, pero con una diferencia temporal de 2-3 años. La granza denominada como “nueva” es la granza utilizada para el estudio del envejecimiento de las probetas inyectadas, y la granza denominada como “vieja” fue la utilizada para fabricar el filamento para impresión 3D, así como la utilizada para llevar a cabo los trabajos anteriores. Para ello, se han analizado las granzas y el filamento, utilizando las siguientes técnicas: cromatografía por permeación de gel (GPC), difracción de rayos-X y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

4.3.1 Cromatografía por permeación de gel (GPC)

En la siguiente figura, figura 30, se muestran las distribuciones de peso molecular de la grana y del filamento de PBSA y en la tabla 13 los pesos moleculares promedio tanto en número como en masa y el índice de polidispersidad de las granzas.

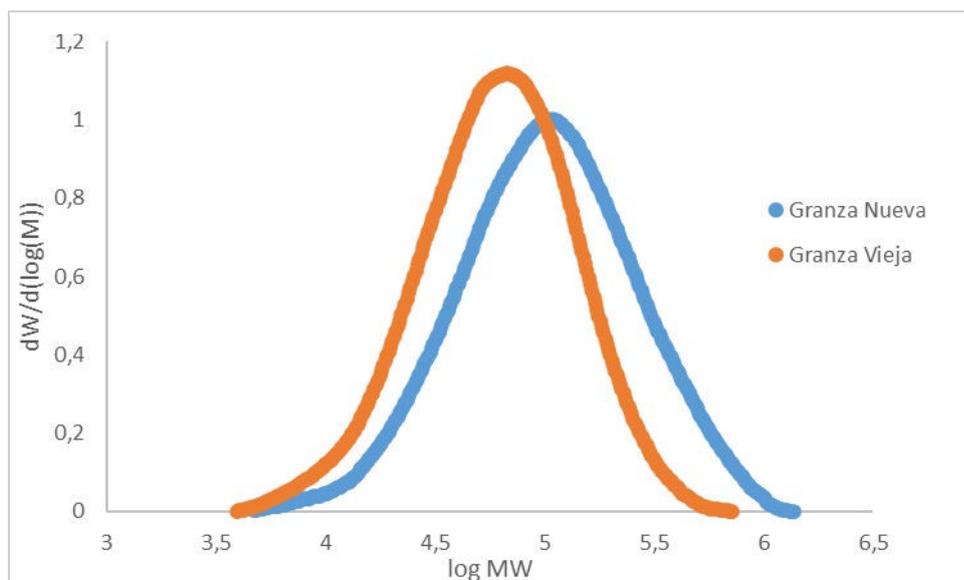


Figura 30. Resultados obtenidos del ensayo de GPC de las dos granzas.

En la figura se observa que ambos materiales presentan una distribución de pesos moleculares monomodal, desplazándose a pesos moleculares inferiores el cromatograma correspondiente a la granza vieja. En la tabla 13 se advierte la notable diferencia de pesos moleculares entre ambas granzas. Esta diferencia de pesos moleculares podría ser la responsable de las diferencias en las propiedades mecánicas y térmicas detectadas entre las probetas obtenidas por inyección (granza nueva) y las obtenidas mediante 3D (granza vieja), a pesar de ser el mismo grado del material. Esta diferencia de peso molecular podría ser debida o bien a un proceso de degradación de la granza en el tiempo, o bien a un error por parte de los suministradores.

Tabla 23. Parámetros moleculares obtenidos mediante GPC para la granza de PBSA vieja y nueva: Peso molecular promedio en número (M_n), peso molecular promedio en masa (M_w) e índice de polidispersidad (PD).

		M_n	M_w	PD
GRANZA	Vieja	66600	43300	1,9
	Nueva	99500	67900	2,3

4.3.2 Difracción de rayos-X

En la siguiente figura, figura 31, se comparan los difractogramas de la granza nueva y la granza vieja, esto es, con la que se fabricó el filamento.

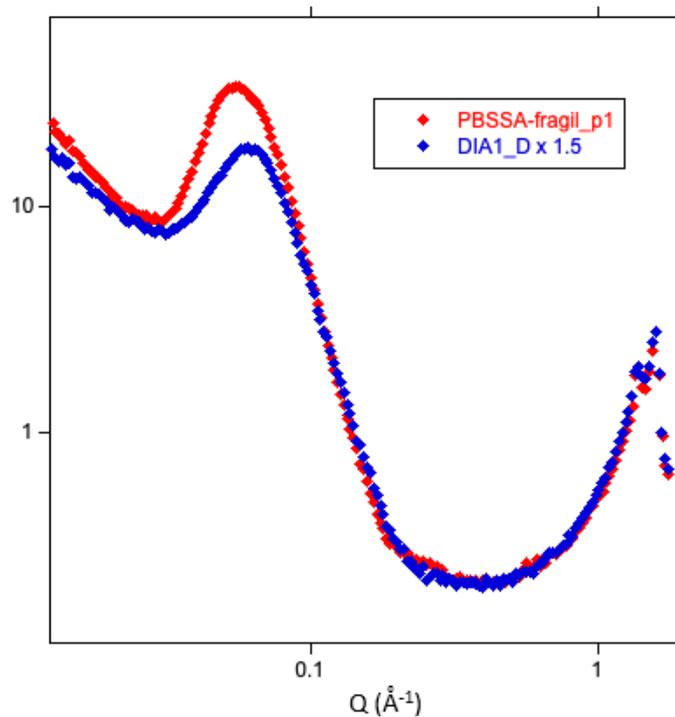


Figura 31. Comparación de las granzas mediante dispersión de rayos-X.

Como se puede apreciar, se detectan diferencias sustanciales entre el difractograma obtenido para la granza vieja y para la granza nueva. Atendiendo a la distancia interlamelar, de 10 nm pasan a tener una distancia de 11,4 nm, y, además, se puede observar que la estructura es más pronunciada. Por otro lado, estas diferencias sustanciales podrían atribuirse a la superposición de dos tipos de lamela diferentes, una de ellas sería la ya vista en la granza nueva y, la otra, una lamela con un interespaciado mayor a la anteriormente mencionada.

4.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Respecto a los ensayos DSC, los resultados correspondientes al primer barrido se han representado a modo de comparación en la figura 32. En la tabla 14 se muestran el grado de cristalinidad (X_c) y la temperatura de fusión (T_m).

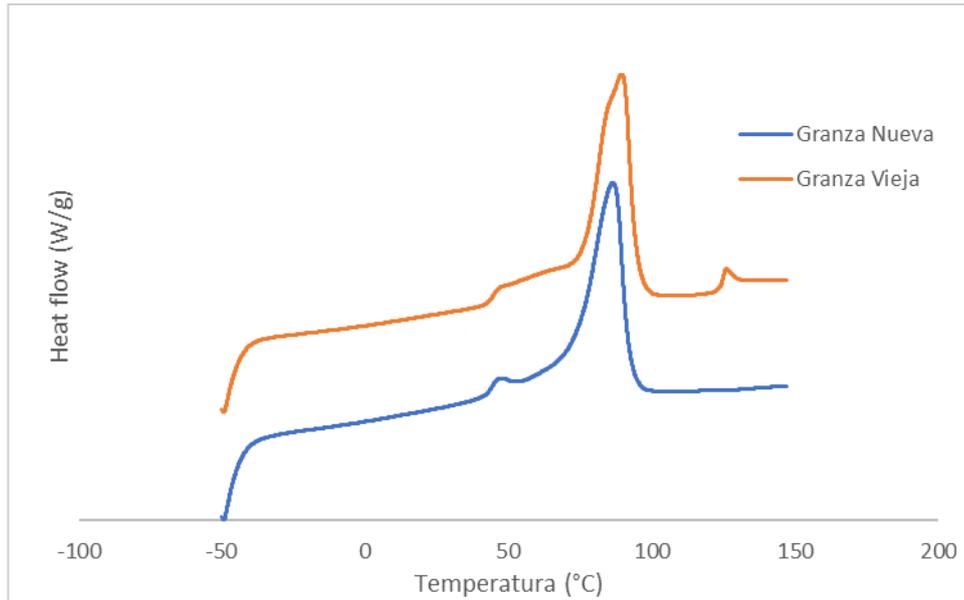


Figura 32. Termogramas de DSC correspondientes al primer barrido de calentamiento de las granzas.

Como se observa en el gráfico, los termogramas de las diferentes granzas presentan una curva similar, con el pico principal entorno a los 86-89 °C y un pico secundario anterior al principal entorno a los 50 °C. Sin embargo, en el caso del termograma de la granza vieja se aprecia un tercer pico de fusión a los 130 °C aproximadamente. En cuanto al grado de cristalinidad, como se aprecia en la tabla 14, se observa un mayor grado de cristalinidad en la granza vieja, la cual es de menor peso molecular, que en la granza nueva.

El efecto del peso molecular en la cristalización y en las dinámicas de cristalización ha sido ampliamente estudiado Atendiendo a los estudios de cristalización dinámica e isoterma llevados a cabo con el poli(p-dioxanona) (PPDO) [43] y el poli(tereftalato de trimetileno) (PTT) [44] se ha llegado a observar una dependencia clara de la cristalización con el peso molecular. En cuanto a la cristalización dinámica, ambos estudios observan una clara dependencia de la densidad de nucleación y de la velocidad de crecimiento del cristal con el peso molecular, llegando a la conclusión que, a mayor peso molecular, mayor densidad de nucleación y mayor crecimiento del cristal. Sin embargo, respecto al grado de cristalinidad los autores describen que, a mayor peso molecular, mayor grado de cristalinidad, resultado contrario al que se ha obtenido en este estudio. Por lo tanto, la granza vieja, a lo largo del tiempo se ha tenido que ver afectado por un fenómeno externo, el cual le ha provocado aumentar el grado de cristalinidad, disminuyendo el peso molecular.

Tabla 14. Temperatura de fusión (T_m) y grado de cristalización (X_c) de las diferentes granzas utilizadas.

		T_m (°C)	X_c (%)
GRANZA	Vieja	89	54
	Nueva	86	49

5 CONCLUSIONES

Tras la exposición y discusión de los resultados obtenidos en este trabajo, a continuación, se presentan las principales conclusiones:

1. El PBSA no sufre procesos de envejecimiento durante el periodo de 60 días. No se han observado variaciones significativas con el tiempo en ninguno de las propiedades analizadas.
2. Las propiedades del PBSA no se ven afectadas por las condiciones de almacenamiento, en cuanto a humedad se refiere. No se ha observado influencia del lugar de almacenamiento en las propiedades del material, de forma que el potencial envejecimiento no se ve afectado por las mismas.
3. Aparentemente, la técnica de procesado afecta a las propiedades finales del material. Sin embargo, las variaciones observadas no tienen su origen únicamente en la técnica de procesado, siendo importante el menor peso molecular detectado en la muestra de PBSA utilizado para la impresión 3D. En los diferentes parámetros estudiados, las probetas obtenidas por moldeo por inyección han mostrado propiedades más bajas que las probetas obtenidas por impresión 3D.
4. Se ha determinado que la causa de las diferencias observadas en anteriores trabajos en las propiedades de las diferentes formulaciones de PBSA eses el material de partida empleado. A pesar de ser sacos del mismo grado de polímero, se ha hallado una considerable diferencia en el peso molecular de los diferentes sacos de granza.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Greenpeace, «DATOS SOBRE LA PRODUCCIÓN DE PLÁSTICOS». <https://es.greenpeace.org/es/trabajamos-en/consumismo/plasticos/datos-sobre-la-produccion-de-plasticos/> (accedido 26 de agosto de 2023).
- [2] C. Mukherjee *et al.*, «Recent advances in biodegradable polymers – Properties, applications and future prospects», *Eur Polym J*, vol. 192, p. 112068, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112068>.
- [3] J. D. Badia, O. Gil-Castell, y A. Ribes-Greus, «Long-term properties and end-of-life of polymers from renewable resources», *Polym Degrad Stab*, vol. 137, pp. 35-57, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.002>.
- [4] J. Rydz, W. Sikorska, M. Musioł, B. Zawidlak-Węgrzyńska, y K. Duale, «Sustainable Future Alternative: (Bio)degradable Polymers for the Environment», en *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, S. Hashmi y I. A. Choudhury, Eds., Oxford: Elsevier, 2020, pp. 274-284. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11520-6>.
- [5] J. Plank, «Applications of biopolymers and other biotechnological products in building materials», *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 66, n.º 1, pp. 1-9, 2004, doi: [10.1007/s00253-004-1714-3](https://doi.org/10.1007/s00253-004-1714-3).
- [6] O. O. Fares y F. M. AL-Oqla, «Chapter 11 - Modern Electrical Applications of Biopolymers», en *Advanced Processing, Properties, and Applications of Starch and Other Bio-Based Polymers*, F. M. Al-Oqla y S. M. Sapuan, Eds., Elsevier, 2020, pp. 173-184. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819661-8.00011-1>.
- [7] D. Garcia-Garcia, L. Quiles-Carrillo, R. Balart, S. Torres-Giner, y M. P. Arrieta, «Innovative solutions and challenges to increase the use of Poly(3-hydroxybutyrate) in food packaging and disposables», *Eur Polym J*, vol. 178, p. 111505, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111505>.
- [8] R. Bhaskar, S. M. Zo, K. B. Narayanan, S. D. Purohit, M. K. Gupta, y S. S. Han, «Recent development of protein-based biopolymers in food packaging applications: A review», *Polym Test*, vol. 124, p. 108097, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108097>.
- [9] J. Singh, S. Singh, y R. Gill, «Applications of biopolymer coatings in biomedical engineering: Review paper», *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, vol. 13, n.º 1, pp. 63-81, sep. 2022, doi: [10.5599/jese.1460](https://doi.org/10.5599/jese.1460).
- [10] C. K. Williams, «Synthesis of functionalized biodegradable polyesters», *Chem Soc Rev*, vol. 36, n.º 10, pp. 1573-1580, 2007, doi: [10.1039/B614342N](https://doi.org/10.1039/B614342N).

- [11] M. D. Zandi, R. Jerez-Mesa, J. Lluma-Fuentes, J. Jorba-Peiro, y J. A. Travieso-Rodriguez, «Study of the manufacturing process effects of fused filament fabrication and injection molding on tensile properties of composite PLA-wood parts», *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 108, n.º 5, pp. 1725-1735, 2020, doi: 10.1007/s00170-020-05522-4.
- [12] C. Kaynak y S. D. Varsavas, «Performance comparison of the 3D-printed and injection-molded PLA and its elastomer blend and fiber composites», *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 32, n.º 4, pp. 501-520, abr. 2018, doi: 10.1177/0892705718772867.
- [13] M. Selva Priya, K. Naresh, R. Jayaganthan, y R. Velmurugan, «A comparative study between in-house 3D printed and injection molded ABS and PLA polymers for low-frequency applications», *Mater Res Express*, vol. 6, n.º 8, p. 085345, 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab2776.
- [14] M. Lay, N. L. N. Thajudin, Z. A. A. Hamid, A. Rusli, M. K. Abdullah, y R. K. Shuib, «Comparison of physical and mechanical properties of PLA, ABS and nylon 6 fabricated using fused deposition modeling and injection molding», *Compos B Eng*, vol. 176, p. 107341, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107341>.
- [15] A.-C. Albertsson y I. K. Varma, «Aliphatic Polyesters: Synthesis, Properties and Applications», en *Degradable Aliphatic Polyesters*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002, pp. 1-40. doi: 10.1007/3-540-45734-8_1.
- [16] M. Hakkarainen, «Aliphatic Polyesters: Abiotic and Biotic Degradation and Degradation Products», en *Degradable Aliphatic Polyesters*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002, pp. 113-138. doi: 10.1007/3-540-45734-8_4.
- [17] A. Rosato *et al.*, «Enzymatic Degradation of the Most Common Aliphatic Bio-Polyesters and Evaluation of the Mechanisms Involved: An Extended Study», *Polymers (Basel)*, vol. 14, n.º 9, 2022, doi: 10.3390/polym14091850.
- [18] S. Li, «Hydrolytic degradation characteristics of aliphatic polyesters derived from lactic and glycolic acids», *J Biomed Mater Res*, vol. 48, n.º 3, pp. 342-353, ene. 1999, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(1999\)48:3<342::AID-JBM20>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(1999)48:3<342::AID-JBM20>3.0.CO;2-7).
- [19] V. Buchholz, S. Agarwal, y A. Greiner, «Synthesis and Enzymatic Degradation of Soft Aliphatic Polyesters», *Macromol Biosci*, vol. 16, sep. 2015, doi: 10.1002/mabi.201500279.
- [20] J. M. Hutchinson, «Physical aging of polymers», *Prog Polym Sci*, vol. 20, pp. 703-760, 1995, [En línea]. Disponible en: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:98733194>
- [21] J. R. White, «Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect», *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9, n.º 11, pp. 1396-1408, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2006.07.008>.

- [22] B. E. Read, G. D. Dean, y P. E. Tomlins, «Effects of physical ageing on creep in polypropylene», *Polymer (Guildf)*, vol. 29, n.º 12, pp. 2159-2169, 1988, doi: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90107-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90107-3).
- [23] J. R. White, «Effect of secondary crystallization on residual stresses in moulded polymers», *J Mater Sci Lett*, vol. 9, n.º 1, pp. 100-101, 1990, doi: [10.1007/BF00722884](https://doi.org/10.1007/BF00722884).
- [24] A. Siegmann y S. Kenig, «Simultaneous residual stresses and crystallinity changes during ageing of polyoxymethylene», *J Mater Sci Lett*, vol. 5, n.º 12, pp. 1213-1215, 1986, doi: [10.1007/BF01729368](https://doi.org/10.1007/BF01729368).
- [25] L. C. E. Struik, «Physical aging in plastics and other glassy materials», *Polym Eng Sci*, vol. 17, n.º 3, pp. 165-173, mar. 1977, doi: <https://doi.org/10.1002/pen.760170305>.
- [26] L. C. E. Struik, «The mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers: 1», *Polymer (Guildf)*, vol. 28, n.º 9, pp. 1521-1533, 1987, doi: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90353-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90353-3).
- [27] L. C. E. Struik, «The mechanical behaviour and physical ageing of semicrystalline polymers: 2», *Polymer (Guildf)*, vol. 28, n.º 9, pp. 1534-1542, 1987, doi: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90354-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90354-5).
- [28] L. Cui, B. Imre, D. Tátraaljai, y B. Pukánszky, «Physical ageing of Poly(Lactic acid): Factors and consequences for practice», *Polymer (Guildf)*, vol. 186, p. 122014, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122014>.
- [29] P. Cortés y S. Montserrat, «Physical aging of amorphous linear polyesters», *J Non Cryst Solids*, vol. 172-174, pp. 622-627, 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90498-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90498-7).
- [30] W. V Srubar, Z. C. Wright, A. Tsui, A. T. Michel, S. L. Billington, y C. W. Frank, «Characterizing the effects of ambient aging on the mechanical and physical properties of two commercially available bacterial thermoplastics», *Polym Degrad Stab*, vol. 97, n.º 10, pp. 1922-1929, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.011>.
- [31] P. Müller, B. Imre, J. Bere, J. Móczó, y B. Pukánszky, «Physical ageing and molecular mobility in PLA blends and composites», *J Therm Anal Calorim*, vol. 122, n.º 3, pp. 1423-1433, 2015, doi: [10.1007/s10973-015-4831-6](https://doi.org/10.1007/s10973-015-4831-6).
- [32] Y.-J. Yu, K. Hearon, T. S. Wilson, y D. J. Maitland, «The effect of moisture absorption on the physical properties of polyurethane shape memory polymer foams», *Smart Mater Struct*, vol. 20, n.º 8, p. 085010, 2011, doi: [10.1088/0964-1726/20/8/085010](https://doi.org/10.1088/0964-1726/20/8/085010).
- [33] I. Ghorbel y D. Valentin, «Hydrothermal effects on the physico-chemical properties of pure and glass fiber reinforced polyester and vinylester resins», *Polym Compos*, vol. 14, n.º 4, pp. 324-334, ago. 1993, doi: <https://doi.org/10.1002/pc.750140408>.
- [34] J. L. Thomason, «Structure–property relationships in glass-reinforced polyamide, Part 3: Effects of hydrolysis ageing on the dimensional stability and performance of short glass–fiber-

- reinforced polyamide 66», *Polym Compos*, vol. 28, n.º 3, pp. 344-354, jun. 2007, doi: <https://doi.org/10.1002/pc.20312>.
- [35] M. Pluta, M. Murariu, M. Alexandre, A. Galeski, y P. Dubois, «Polylactide compositions. The influence of ageing on the structure, thermal and viscoelastic properties of PLA/calcium sulfate composites», *Polym Degrad Stab*, vol. 93, n.º 5, pp. 925-931, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.02.001>.
- [36] M. Salomez *et al.*, «A comparative study of degradation mechanisms of PHBV and PBSA under laboratory-scale composting conditions», *Polym Degrad Stab*, vol. 167, pp. 102-113, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.06.025>.
- [37] R. Singh, B. Singh, M. Gupta, y V. K. Singh, «Mechanical properties and dimensional stability of jute/VER-isocyanate hybrid matrix composites», *Polymers and Polymer Composites*, vol. 29, n.º 9_suppl, pp. S803-S816, jun. 2021, doi: 10.1177/09673911211016648.
- [38] S. A. Jabarin y E. A. Lofgren, «Effects of water absorption on physical properties and degree of molecular orientation of poly (ethylene terephthalate)», *Polym Eng Sci*, vol. 26, n.º 9, pp. 620-625, may 1986, doi: <https://doi.org/10.1002/pen.760260907>.
- [39] M. V. Candal *et al.*, «Thermo-rheological effects on successful 3D printing of biodegradable polyesters», *Addit Manuf*, vol. 36, p. 101408, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101408>.
- [40] E. Iruretagoyena, «Biopolimeroetan oinarritutako nanokonposatu eroaleak eta hauen 3D inprimaketa.», Universidad del Pais Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, Donostia/San Sebastian, 2020.
- [41] A. Pascal, «3D inprimaketa parametroen eragina PBSA/CNT bionanokonposatuetan», Universidad del Pais Vasco/ Euskal Herriko Unibertsitatea, Donostia/San Sebastian, 2022.
- [42] U. K. Komal, B. K. Kasaudhan, y I. Singh, «Comparative Performance Analysis of Polylactic Acid Parts Fabricated by 3D Printing and Injection Molding», *J Mater Eng Perform*, vol. 30, n.º 9, pp. 6522-6528, 2021, doi: 10.1007/s11665-021-05889-9.
- [43] K.-K. Yang, X.-L. Wang, Y.-Z. Wang, y H.-X. Huang, «Effects of molecular weights of bioabsorbable poly(p-dioxanone) on its crystallization behaviors», *J Appl Polym Sci*, vol. 100, n.º 3, pp. 2331-2335, may 2006, doi: <https://doi.org/10.1002/app.23003>.
- [44] X.-S. Wang, D. Yain, G.-H. Tian, y X.-G. Li, «Effect of molecular weight on crystallization and melting of poly(trimethylene terephthalate). 1: Isothermal and dynamic crystallization», *Polym Eng Sci*, vol. 41, n.º 10, pp. 1655-1664, oct. 2001, doi: <https://doi.org/10.1002/pen.10863>.