

# COMPORTAMIENTO A FRACTURA DE DOS GRADOS COMERCIALES DE PLA: INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA

J. Gamez-Perez, J. Velázquez, E. Franco-Urquiza, J.I. Velasco, M.Ll. Maspoch

Centre Català del Plàstic (CCP), Universitat Politècnica de Catalunya  
C/Colom 114, 08222-Terrassa, España.  
E-mail: [Maria.luisa.maspoch@upc.edu](mailto:Maria.luisa.maspoch@upc.edu)

## RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado el efecto de un tratamiento de rejuvenecimiento aplicado a láminas obtenidas por extrusión-calandra a partir de dos grados comerciales de PLA, con diferentes purezas ópticas. Se han evaluado las propiedades térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), las propiedades mecánicas, mediante ensayos a tracción y el comportamiento a fractura con la técnica del trabajo esencial de fractura (EWF). El tratamiento de rejuvenecimiento provoca un aumento del volumen libre de las cadenas, que se manifiesta en un descenso de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y una disminución de la rigidez y tensión a cedencia con un aumento significativo de la ductilidad. Este incremento en la ductilidad permitió la aplicación de la técnica del EWF, pudiendo relacionar los parámetros obtenidos con la caracterización térmica y mecánica.

## ABSTRACT

A study of the effect of a de-aging treatment applied on samples obtained by cast sheet extrusion from two commercial grades of PLA, with different optical purities, was carried out. The thermal and mechanical properties as well as the fracture behaviour have been assessed by differential scanning calorimetry (DSC), tensile tests and the essential work of fracture (EWF) approach, respectively. The de-aging treatment causes an increase in the free volume of polymer chains evidenced in a decrease of the glass transition ( $T_g$ ), a decrease on the stiffness and the yield stress and a significant increase of the ductility. Such increase in ductility allowed the application of the EWF method and relates the fracture parameters with the thermal and mechanical characterization.

**PALABRAS CLAVE:** Poli(ácido láctico) PLA, Envejecimiento físico, Trabajo Esencial de Fractura (EWF).

## 1. INTRODUCCIÓN

El poli(ácido láctico) (PLA) es el polímero de origen renovable y biodegradable cuyo consumo está creciendo a mayor rapidez. El PLA comercial se sintetiza principalmente a partir del monómero ácido L-láctico, encontrando que el estereoisómero ácido D-láctico también aparece como impureza, afectando a la capacidad de cristalización y a sus propiedades [1].

El PLA se caracteriza por ser un material semicristalino con temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) y de fusión ( $T_m$ ) en torno a 60 y 155 °C respectivamente, si bien la cristalización desde el fundido es muy lenta en comparación con las velocidades de enfriamiento que se dan en los procesos de transformación industriales [2, 3]. Como consecuencia, el PLA suele encontrarse en estado amorfo por lo que puede experimentar envejecimiento físico [4]. Este fenómeno ocurre a temperaturas cercanas a la  $T_g$  y produce una reorganización molecular que origina la presencia de dominios o zonas más ordenadas. Este reordenamiento, conocido como densificación, ocasiona una importante disminución del volumen libre, factor determinante de la movilidad molecular, y de la densidad de enredos moleculares. Esto, a su vez, limita la capacidad de

almacenamiento y disipación de energía cuando el material es sometido a una sollicitación mecánica, llegando a ocasionar el cambio de comportamiento dúctil a frágil.

Los efectos ocasionados por el envejecimiento físico en el PLA han sido objeto de diversos estudios en los últimos años [5-7]. Este proceso transcurre rápidamente a temperatura ambiente, por ejemplo, la deformación a rotura puede pasar de un 300 a un 6 % en 24 h. Las investigaciones realizadas sugieren que la fragilidad del PLA se debe a la baja densidad de enredos moleculares y a la rigidez de la cadena. Se considera, por tanto, que la variación en las propiedades del PLA está relacionada con el proceso de envejecimiento físico [6]. Sin embargo, a pesar de estos avances, aún no se conocen estudios que describan este efecto en la relación estructura-propiedades a fractura del PLA.

El envejecimiento físico, en tanto no implica cambios permanentes, es un proceso reversible. El proceso inverso, llamado en adelante rejuvenecimiento, puede lograrse por medio de un tratamiento térmico a una temperatura igual o ligeramente superior a su  $T_g$  seguido de un enfriamiento rápido. El calentamiento a esa temperatura aumenta la movilidad molecular de las

cadenas poliméricas con lo que se eliminan los dominios o zonas más organizadas generadas durante el envejecimiento y se aumenta su volumen libre. El enfriamiento brusco congela esta estructura impidiendo que las cadenas tengan tiempo de reordenarse.

Este trabajo consiste en la aplicación de un tratamiento térmico de rejuvenecimiento a dos grados comerciales de PLA con diferentes contenidos de monómero D-láctico, con el objetivo de estudiar el comportamiento a fractura mediante la aplicación de la técnica del trabajo esencial de fractura (EWF).

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Materiales

Se han utilizado dos grados comerciales de PLA: el PLA 2002D y el PLA 4032D de Natureworks® con un contenido del isómero D de 4.25 y 2 %, una masa molecular promedio en peso de 212 y 207 kDa y un índice de polidispersidad de 3.06 y 1.72 respectivamente [8-11]. Las láminas de ambos materiales se obtuvieron por extrusión-calandra en una extrusora COLLIN Teach-Line® E16T acoplada a una calandra COLLIN Teach-Line® CR72T, previo secado en un deshumidificador PIOVAN a una temperatura de 80 °C durante 3 h para evitar degradación por hidrólisis. El perfil de temperaturas utilizado en la extrusora fue de 145 °C en la zona de alimentación y de 200 °C en la boquilla y la velocidad de giro del husillo fue de 50 r.p.m. En la calandra se estableció la temperatura de los rodillos en 50 °C. El espesor promedio de lámina obtenido fue de 0.30 mm.

A partir de las láminas extruidas se obtuvieron por troquelado las probetas para cada ensayo. Las láminas fueron sometidas a un tratamiento térmico de rejuvenecimiento a 60 °C durante 20 min. seguido de enfriamiento rápido por inmersión en un baño de hielo y agua a una temperatura de 0±2 °C durante 5 min. Las probetas se ensayaron inmediatamente después del tratamiento de rejuvenecimiento. Adicionalmente, se han caracterizado muestras de las láminas sin tratamiento (envejecidas). La nomenclatura empleada es PLA 2002D y PLA 4032D para los materiales sin tratamiento y PLA 2002D-T y PLA 4032D-T para los materiales con tratamiento térmico de rejuvenecimiento.

### 2.2. Caracterización Térmica

La caracterización térmica de las láminas se realizó por calorimetría diferencial de barrido (DSC), con muestras de aproximadamente 10 mg. El equipo utilizado fue un calorímetro Perkin Elmer Pyris 1 con un sistema de refrigeración Intracooler Perkin 2P, calibrado con patrones de indio y estaño. Los ensayos consistieron en un calentamiento entre 30 y 200 °C con una rampa de temperaturas de 10 °C/min, seguido de un borrado de la historia térmica y un enfriamiento controlado hasta 30°C a 10°C/min. Para cada muestra se determinó la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la temperatura de

fusión ( $T_m$ ), la entalpía de cristalización en frío ( $\Delta H_{cc}$ ) y la entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ).

### 2.3. Caracterización Mecánica y a fractura

La caracterización mecánica se realizó mediante ensayos de tracción. Los ensayos fueron llevados a cabo siguiendo la norma ASTM D-638 en un máquina de ensayos universal (Galdabini, Sun 2500) equipada con una célula de carga de 5kN y un videoextensómetro Mintron OS-65D. Se utilizó una geometría de probeta estándar (tipo IV) y se evaluó la tensión a cedencia ( $\sigma_y$ ), el módulo de Young ( $E$ ) y la deformación a rotura ( $\epsilon_b$ ). Para cada material se ensayaron al menos 5 probetas.

Para la caracterización a la fractura se aplicó la Mecánica de la Fractura Post-Cedencia (PYFM) mediante el método del trabajo esencial de fractura (EWF). La correcta aplicación de la metodología del trabajo esencial de fractura requiere que se cumplan una serie de requisitos experimentales. Uno de ellos es el establecimiento de un rango de longitudes de ligamento de las probetas DDENT (Deply Double Edge Notched Tension) que eliminen el efecto borde y que garanticen un estado de tensión plana y la completa cedencia de la zona de proceso antes de la propagación de la grieta. Por otro lado, en las curvas  $F-d$  obtenidas para las probetas con diferentes longitudes de ligamento se debe observar una similitud geométrica [12].

La teoría del EWF se basa en la separación de la energía asociada durante la fractura dúctil ( $W_f$ ) en dos términos: uno que tiene lugar en la superficie de fractura (denominado esencial,  $W_e$ ) y el que comprende el trabajo plástico generado en el volumen de la zona que rodea a la superficie de fractura (llamado no esencial o plástico,  $W_p$ ). El primer término es proporcional al área de fractura ( $\ell t$ ), mientras que el segundo, al estar relacionado con el trabajo de disipación plástica, es proporcional al volumen ( $\ell^2 t$ ). Estos tres términos se relacionan a través de la siguiente expresión:

$$W_f = W_e + W_p = w_e \ell t + w_p \beta \ell^2 t \quad (1)$$

Donde  $\ell$  es la longitud de ligamento,  $t$  el espesor y  $\beta$  un factor de forma del volumen deformado plásticamente. Expresando ambos miembros en sus términos específicos obtenemos una relación lineal entre la energía específica de fractura ( $w_f$ ) y la longitud de ligamento:

$$w_f = w_e + \beta w_p \ell \quad (2)$$

Obteniendo el trabajo esencial específico de fractura ( $w_e$ ) y el término plástico ( $\beta w_p$ ) como la ordenada en el origen y la pendiente, respectivamente, al representar los valores de  $w_f$  frente a  $\ell$ .

Para aplicar el método del EWF se emplearon probetas rectangulares de geometría DDENT. Las dimensiones de las probetas fueron de 60x30x0.30 mm. Se utilizaron 5 longitudes de ligamento que oscilaron entre 5 y 25

mm con un intervalo de 5 mm. Para cada longitud de ligamento se realizaron tres réplicas. La deformación se siguió mediante un videoextensómetro, según el procedimiento descrito en trabajos previos [13].

Las condiciones de ensayo para la caracterización mecánica y a fractura fueron: velocidad de desplazamiento de mordazas de 1mm/min. y temperatura ambiente controlada ( $22 \pm 1$  °C).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización Térmica

En la figura 1 se muestran los termogramas correspondientes a los primeros calentamientos de las muestras. En el caso de las láminas de PLA sin tratamiento térmico se observa una endoterma aproximadamente a la temperatura de transición vítrea ( $63^\circ\text{C}$ ). Esta señal es típica de polímeros amorfos envejecidos físicamente. En ellos, es frecuente la absorción de calor durante la transición vítrea que corresponde a la entalpía de relajación ( $\Delta H_{rel}$ ), el área bajo la curva de la endoterma a  $T_g$  [14].  $\Delta H_{rel}$  puede ser utilizada como un indicador del estado de envejecimiento [15, 16]. Durante el envejecimiento se produce una disminución del volumen libre y de la energía interna del material, restringiendo la movilidad de segmentos moleculares. El PLA envejecido tiene, por tanto, menor entalpía y energía potencial que el PLA no envejecido. De modo que, durante el calentamiento, el PLA envejecido necesitará más energía ( $\Delta H_{rel}$ ) para completar la transición vítrea. En las muestras a las que se les ha aplicado el tratamiento de rejuvenecimiento no se observa la endoterma correspondiente al  $\Delta H_{rel}$  (Fig. 1-c y 1-d).

También se puede apreciar un pico exotérmico que sólo aparece en las muestras del PLA 4032D (Fig. 1-b y 1-d), correspondiente a un fenómeno de cristalización en frío. La tendencia del PLA a cristalizar en frío depende, entre otros factores, de la velocidad de calentamiento y del contenido de isómero L-láctico que tenga el material [17], siendo esta última la razón por la que el PLA 2002D requiere de un tiempo para cristalizar mayor que el utilizado en las condiciones experimentales.

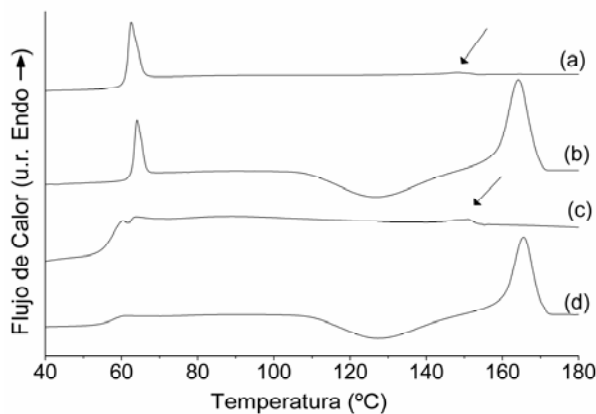


Figura 1. Termogramas de los materiales:  
(a) 2002 D, (b) 4032D, (c) 2002D-T y (d) 4032 D-T.

Además, se observa una endoterma en el intervalo de temperaturas situado entre  $150$  y  $170$  °C, que corresponde a la fusión de los cristales de PLA. Esta endoterma es de mayor intensidad en las muestras de PLA 4032D que en las del PLA 2002D (indicadas con una flecha en la Fig. 1). Esto se debe a que la cristalización en frío producida durante el calentamiento genera una mayor proporción de cristales en el PLA 4032D y por tanto, mayor intensidad en los picos de fusión.

El grado de cristalinidad de las diferentes muestras ( $X_c$ ) se cálculo restando las entalpías de cristalización en frío ( $\Delta H_{cc}$ ) de las entalpías de fusión ( $\Delta H_m$ ), según la siguiente ecuación [2]:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_o} \times 100 \quad (3)$$

Donde  $\Delta H_o$  corresponde al valor teórico de la entalpía de fusión de un PLA 100% cristalino, en este caso estimado en  $93$  J/g [18]. Estos cálculos se realizaron sobre los datos obtenidos durante el primer barrido térmico. Los porcentajes de cristalinidad ( $X_c$ ), las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) y las temperaturas de fusión ( $T_m$ ) de todos los materiales se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Resumen de las propiedades térmicas

Propiedades Térmicas	PLA 2002D	PLA 2002D-T	PLA 4032D	PLA 4032D-T
$T_g$ (°C)	$60.1 \pm 0.1$	$56.0 \pm 0.1$	$61.3 \pm 0.5$	$57.1 \pm 0.4$
$T_m$ (°C)	$148.0 \pm 0.5$	$148.4 \pm 0.6$	$164.1 \pm 0.1$	$165.2 \pm 0.5$
$\Delta H_{cc}$ (J/g)	-	-	$29.2 \pm 1.4$	$30.7 \pm 0.4$
$\Delta H_m$ (J/g)	$0.80 \pm 0.01$	$1.3 \pm 0.3$	$31.2 \pm 0.4$	$33.5 \pm 0.2$
$X_c$ (%)	$0.86 \pm 0.02$	$1.4 \pm 0.3$	$2.2 \pm 1.1$	$3.0 \pm 0.7$

Se encontró que las muestras sin tratamiento en ambos PLA poseen mayores valores de  $T_g$  debido a la disminución de la movilidad molecular resultante del proceso de envejecimiento. Ésta hace que sea necesario calentar el PLA a mayores temperaturas para que se completen las transformaciones morfológicas ocurridas durante la transición vítrea.

También se observó que las muestras del PLA 4032D presentan mayores valores de  $T_m$  que las del PLA 2002D. El punto de fusión de un polímero semicristalino, de forma general, está determinado por el tamaño y la perfección de los cristales. El mayor contenido de isómero L-Láctico en PLA 4032D hace que se formen cristales de mayor espesor lamelar debido a su mayor regularidad estructural. Por otra parte, los bajos porcentajes de cristalinidad determinados indican que las láminas se encuentran en un estado esencialmente amorfo. Así mismo, no se observan evidencias de que el tratamiento de rejuvenecimiento afecte a la temperatura de fusión ni al porcentaje de cristalinidad en estos materiales.

### 3.2. Caracterización Mecánica

La figura 2 muestra las curvas tensión vs. deformación a tracción de los dos grados comerciales de PLA con y sin tratamiento de rejuvenecimiento. Se aprecia que los materiales no tratados son más rígidos, tienen mayor tensión a cedencia y menores deformaciones a rotura. En la Fig. 3 se muestran probetas post-mortem del PLA 4032D y PLA 4032D-T donde se puede apreciar una cedencia sin formación de cuello y con presencia de crazes en las primeras (Fig. 3-a) y un comportamiento mucho más dúctil con cedencia por cizalladura y formación de cuello en las segundas (Fig. 3-b). Estas observaciones coinciden con los resultados obtenidos por otros autores [6].

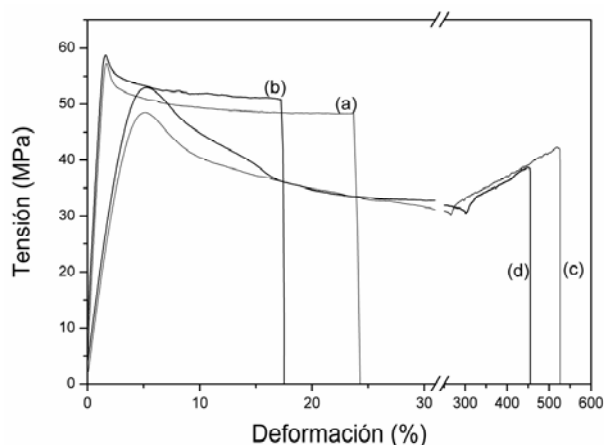


Figura 2. Curvas tensión-deformación a tracción: (a) PLA 2002D, (b) PLA 4032D, (c) PLA 2002D-T y (d) PLA 4032D-T.

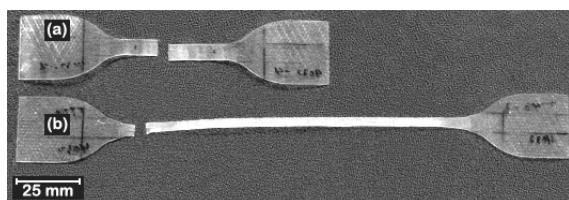


Figura 3. Probetas ensayadas a tracción: a) PLA 4032D y b) PLA 4032D-T.

En la tabla 2 se muestran los valores de las propiedades mecánicas evaluadas para los cuatro materiales. Se puede apreciar que el PLA 4032D, con y sin tratamiento de rejuvenecimiento, posee valores ligeramente superiores de módulo y de tensión a la cedencia pero menor elongación a rotura que el PLA 2002 D.

Tabla 2. Parámetros de la caracterización mecánica.

Materiales	$\sigma_y$ (MPa)	$E$ (GPa)	$\epsilon_b$ (%)
PLA 2002D	$56.2 \pm 0.7$	$4.2 \pm 0.2$	$24 \pm 5$
PLA 4032D	$58.4 \pm 0.5$	$4.6 \pm 0.1$	$17 \pm 4$
PLA 2002D-T	$47.3 \pm 1.1$	$3.3 \pm 0.2$	$456 \pm 100$
PLA 4032D-T	$53.4 \pm 0.6$	$3.5 \pm 0.3$	$422 \pm 50$

Estos resultados demuestran que las propiedades mecánicas de estos dos grados comerciales de PLA dependen significativamente de la historia térmica a la que han sido sometidos. Como se comentó anteriormente, la aplicación del tratamiento de rejuvenecimiento provoca un aumento del volumen libre de las cadenas poliméricas, con un descenso de la  $T_g$  y un aumento de la energía potencial del sistema ( $\Delta H_{rel}$ ). Estas variaciones facilitan la movilidad de los segmentos de cadena, lo que permite una mayor deformación local y menor aportación de energía para alcanzar la cedencia del material (menores valores de  $\sigma_y$ ) [6].

Por último, el tratamiento de rejuvenecimiento produce una transición frágil-dúctil de los dos grados de PLA, permitiendo el estudio del comportamiento a fractura mediante la técnica del EWF. No obstante, al estar limitada esta técnica al comportamiento de fractura dúctil, sólo se puede aplicar durante pocas horas después del tratamiento de rejuvenecimiento, ya que volverá a ser frágil por el envejecimiento físico, ocurrido a temperatura ambiente.

### 3.3. Caracterización a la Fractura

Para comprobar la validez de la aplicación del método EWF en todos los materiales, se ensayaron probetas DDENT con tres longitudes de ligamento diferentes para los dos grados de PLA con y sin tratamiento térmico. Estos ensayos, además, se realizaron grabando imágenes de los mismos con un sistema de cámaras estereoscópicas y procesamiento de imágenes simultáneas, controlado por un paquete de software GOM-ARAMIS, el cual permite la correlación digital de imágenes en una medida del campo de deformaciones tridimensional. De esta manera se pudieron seguir las variaciones en el espesor de cada punto de la probeta durante la ejecución del ensayo.

En la Figura 4 se muestran, a modo de ejemplo, las curvas obtenidas para probetas con  $l \sim 10$  mm de los materiales 4032D y 4032D-T. Se puede apreciar en esta figura una transición frágil-dúctil en el comportamiento a fractura, promovida por el tratamiento de rejuvenecimiento. El campo de deformaciones mostrado en la Fig. 4 está referenciado a una escala entre el 0 y el 5% de reducción de espesor, con el fin de apreciar la deformación elástica y plástica alrededor de las entallas en todos los materiales. Si se observa el halo de deformación alrededor del ligamento de la entalla en el momento previo al inicio de la propagación de la grieta (punto c en la Fig. 4), se aprecia que éste es mayor para el 4032D que para el 4032D-T. Este halo con reducciones de espesor inferiores al 3% se correspondería con deformaciones principalmente elásticas, por tanto reversibles. En el caso del 4032D, la energía elástica se recuperaría de forma rápida en la propagación inestable de la grieta, mientras que en el 4032D-T lo haría en forma de deformación plástica con la formación del cuello de estricción en el área de

ligamento. La variación del espesor en el centro de la probeta durante todo el ensayo muestra que en el 4032D-T alcanza el 60% y apenas el 10% en el caso del 4032D.

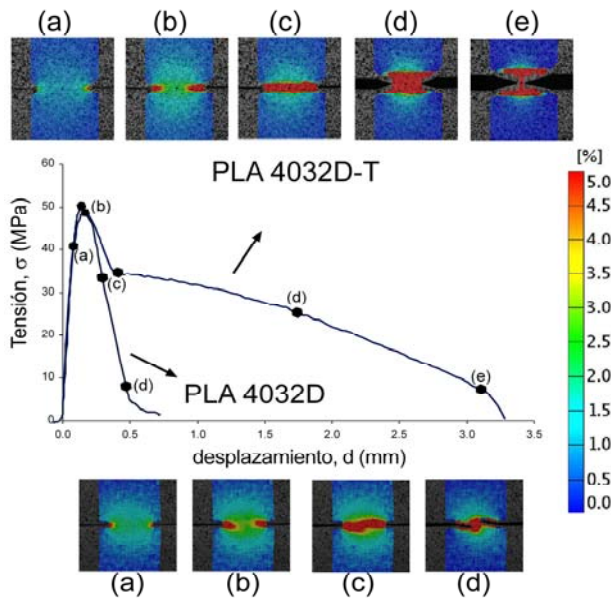


Figura 4. Curvas  $\sigma$ -d con micrografías mostrando el avance de la grieta y la reducción del espesor (%) para  $\ell = 10$  mm (PLA 4032D y 4032D-T).

Sólo los materiales con tratamiento de rejuvenecimiento cumplen con los requisitos para la aplicación de la teoría del EWF. A modo de ejemplo, en la figura 5 se muestran las curvas fuerza-desplazamiento (F-d) obtenidas para el PLA 2002D-T en las que se puede apreciar que cumplen con el criterio de similitud geométrica [12]. En la Figura 6 se representa  $w_f$  vs.  $\ell$  para los dos materiales con tratamiento de rejuvenecimiento, ajustando las rectas de regresión por el método de mínimos cuadrados.

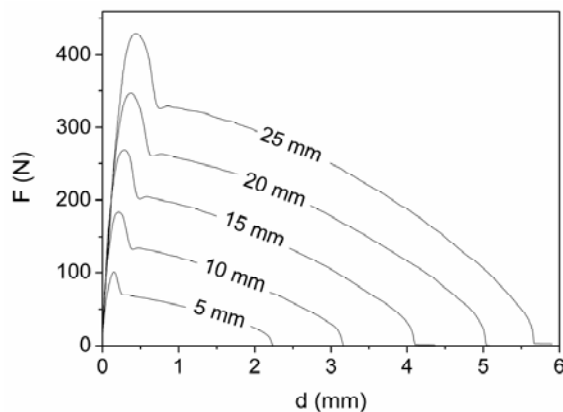


Figura 5. Curvas F-d obtenidas para el PLA 2002D-T

A pesar de no cumplir con los requisitos de EWF, los materiales sin tratamiento (2002D y 4032D) mostraron una relación lineal entre  $w_f$  y  $\ell$ , pudiendo calcular los parámetros de fractura. Estos valores nos permiten, de forma orientativa, evaluar la variación de la tenacidad con el tratamiento de rejuvenecimiento. La Tabla 3

resume los parámetros de fractura de todos los materiales.

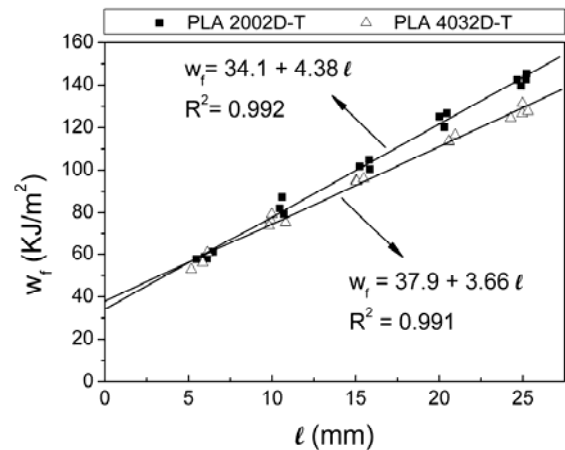


Figura 6. Gráfico de  $w_f$  vs.  $\ell$  para el cálculo de los parámetros de fractura.

Tabla 3. Parámetros de fractura.

Materiales	$w_e$ (kJ/m <sup>2</sup> )	$\beta w_p$ (MJ/m <sup>3</sup> )
PLA 2002D*	12*	0.39*
PLA 4032D*	11*	0.45*
PLA 2002D-T	$34.1 \pm 1.7$	$4.4 \pm 0.1$
PLA 4032D-T	$37.9 \pm 1.5$	$3.7 \pm 0.1$

\*Valores orientativos, no presentan fractura dúctil.

Se observa que los valores de  $w_e$  obtenidos para el 2002D y 4032D son similares entre sí aunque mayores que los valores estimados de  $G_{IC}$  obtenidos para el PLA 2002D mediante la LEFM en probetas inyectadas, que fue de  $2.44 \text{ kJ/m}^2$  [19].

Con respecto a los casos en los que se puede aplicar la teoría del EWF, se aprecia en la Tabla 3 que el PLA 4032D-T tiene mayor valor de  $w_e$  que el 2002D-T. Teóricamente, según Mai y colaboradores [20]  $w_e$  involucra los procesos de deformación plástica para formar el cuello y el trabajo necesario para el inicio de la propagación de la grieta. Así pues,  $w_e$  será mayor cuanto mayor sea el valor de  $\sigma_y$  y de la deformación hasta estricción. El PLA 4032D-T presenta mayor  $\sigma_y$  que el 2002D-T (Tabla 2), por lo que requiere de una mayor cantidad de trabajo para la estricción de la zona de proceso de la fractura. A su vez, en la Fig. 2 se aprecia que el área bajo las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  hasta la cedencia de los materiales rejuvenecidos es mucho mayor que la de sus respectivos envejecidos, justificando los mayores valores de  $w_e$ .

Con respecto al término plástico, es el PLA 2002D-T el que posee un mayor valor de  $\beta w_p$ . Arkhireyeva y col. encontraron que  $\beta w_p$ , que representa la capacidad de disipar energía por deformación plástica, aumenta con el incremento de la ductilidad y disminuye con el aumento de  $\sigma_y$  [21]; el PLA 2002 D en los ensayos a tracción mostró precisamente una mayor  $\epsilon_b$  y un menor  $\sigma_y$  (Tabla 2) por lo que estaría en concordancia con este trabajo previo.

#### 4. CONCLUSIONES

La aplicación del tratamiento de rejuvenecimiento provoca una variación del volumen libre de las cadenas poliméricas, que se traduce en una variación de las propiedades térmicas, con un descenso de la  $T_g$  y un aumento de la energía potencial del sistema ( $\Delta H_{rel}$ )

Este tratamiento produjo una transición frágil-dúctil en los dos grados de PLA, permitiendo la aplicación de la técnica del EWF. El EWF no se había aplicado hasta ahora a láminas de PLA. Se encontró un incremento considerable de la tenacidad a fractura de los dos materiales producto del tratamiento de rejuvenecimiento.

Por otro lado, el empleo de uno u otro grado de PLA en estado amorfo no revierte en grandes diferencias en las propiedades mecánicas ni comportamiento a fractura.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la financiación del proyecto MAT 2007-62450. J. Velázquez agradece a la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID) la concesión de una beca predoctoral.

#### REFERENCIAS

1. Sarasua, J.R., A.L. Arraiza, P. Balerdi, and I. Maiza, Pol. Eng. Sci., 2005. 45(5): p. 745-753.
2. Auras, R., B. Harte, and S. Selke, Macromolecular Bioscience, 2004. 4(9): p. 835-864.
3. Miyata, T. and T. Masuko, Polymer, 1998. 39(22): p. 5515-5521.
4. Hutchinson, J.M., Progress In Polymer Science, 1995. 20(4): p. 703-760.
5. Aou, K., S.L. Hsu, L.W. Kleiner, and F.W. Tang, J.Phys. Che.B, 2007. 111(42): p. 12322-12327.
6. Pan, P.J., B. Zhu, and Y. Inoue, Macromolecules, 2007. 40(26): p. 9664-9671.
7. Quan, D.P., K.R. Liao, and J.H. Zhao, Acta Polymerica Sinica, 2004(5): p. 726-730.
8. NatureWorks® PLA Polymer 2002D - Data Sheet. 2005 [cited 27.11.2009]; Available from: <http://www.natureworkslc.com/>.
9. Li, H.B. and M.A. Huneault, Polymer, 2007. 48(23): p. 6855-6866.
10. Xiao, H.W., W. Lu, and J.T. Yeh, J. App. Pol. Sci. 2009. 113(1): p. 112-121.
11. Carrasco, F., P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O.O. Santana, and M.L. Maspoch, Pol. Deg. Sta. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045.
12. Clutton, E., *Essential Work of Fracture*, in Fracture mechanics testing methods for polymers, adhesives and composites, A.P. D.R. Moore, and J.G. Williams, Editor. 2001, Elsevier Science: Oxford. p. 177-195.
13. Gamez-Perez, J., O. Santana, A.B. Martinez, and M.L. Maspoch, Pol. Tes., 2008. 27(4): p. 491-497.
14. Mo, X.Q. and X.Z. Sun, Journal Of Polymers And The Environment, 2003. 11(1): p. 15-22.
15. Arefazar, A. and J.N. Hay, Polymer, 1982. 23(8): p. 1129-1132.
16. Cowie, J.M.G., S. Harris, and I.J. McEwen, Macromolecules, 1998. 31(8): p. 2611-2615.
17. Kolstad, J.J., Journal Of Applied Polymer Science, 1996. 62(7): p. 1079-1091.
18. Fischer, E.W., H.J. Sterzel, and G. Wegner, Colloid & Polymer Science, 1973. 251(11): p. 980-990.
19. Maspoch, M.L., L. Nascimento, J. Gamez-Perez, and O. Santana. Anales de mecánica de la Fractura, Santander, 2009, 26: 232-235.
20. Mai, Y.W., B. Cotterell, R. Horlyck, and G. Vigna, Pol. Eng. Sci, 1987. 27(11): p. 804-809.
21. Arkhireyeva, A. and S. Hashemi, Polymer, 2002. 43(2): p. 289-300.