

EcoBlends'up: Compuestos microfibrilados "in situ" a partir de mezclas PLA/BioPA mediante manufactura aditiva.

L. Martínez-Orozco, N. León, J. Cailloux, M. Sánchez-Soto, M. Maspoch, O. Santana*

Centre Català del Plàstic (CCP), Departament de Ciència i Enginyeria de Materials, Universitat Politècnica de Catalunya, BARCELONATECH, Avda. Eduard Maristany 16, 08019 Barcelona, Spain.

*Persona de contacto: orlando.santana@upc.edu

RESUMEN

En ciertas mezclas de polímeros una morfología microfibrilar de la fase dispersa debidamente orientada durante la etapa de procesamiento, puede generar un efecto reforzante aumentando la tenacidad a la fractura, sobre todo en la etapa de propagación de grieta. Este tipo de materiales se denominan "compuestos microfibrilados in situ" (MFCs). Su obtención viene condicionada por las propiedades reológicas de la mezcla y los parámetros del proceso de conformado. En este contexto, cobra interés la fabricación aditiva, especialmente la fabricación por filamento en fundido (FFF) con aporte de grana en vez de filamento. En este trabajo, se propone el estudio de la viabilidad de fabricación MFCs induciendo la microfibrilación de una BioPA en las "ecoblends" PLA/BioPA. Se evalúan las condiciones óptimas de procesamiento del proceso FFF para su generación, el comportamiento a tracción uniaxial y el comportamiento a fractura (mediante técnicas de impacto instrumentado en probetas SENB) de las probetas resultantes. Las evidencias obtenidas muestran que el uso de una matriz de PLA modificada reológicamente mediante extrusión reactiva (PLA_{REX}) promueve la obtención de MFCs con un mejor balance de propiedades mecánicas en términos de módulo elasticidad (E) y ductilidad, y una mejora en la tenacidad aparente de la estructura fabricada.

PALABRAS CLAVE: Ecoblends, PLA, BioPA, fractura, FFF, FDM

ABSTRACT

In certain polymer blends, a properly oriented microfibrillar morphology of the dispersed phase during the processing stage can generate a reinforcing effect by increasing the fracture toughness, especially in the crack propagation stage. These types of materials are called "in situ microfibrillated composites" (MFCs). Its obtention is conditioned by the rheological properties of the blend and the parameters of the forming process. In this context, additive manufacturing is of interest, especially Fused Filament Fabrication (FFF) with the dosage of pellets instead of extruded filament. In this work, the study of the feasibility of manufacturing MFCs is proposed by inducing the microfibrillation of a BioPA in the "ecoblends" PLA / BioPA. The optimal processing conditions of the FFF process for its generation, the uniaxial tensile behavior and the fracture behavior (by means of instrumented impact techniques in SENB specimens) of manufactured specimens are evaluated. The evidence obtained shows that the use of a rheologically modified PLA matrix by reactive extrusion (PLA_{REX}) promotes the obtention of MFCs with a better balance of mechanical properties in terms of elastic modulus (E) and ductility, and an improvement in apparent toughness. of the fabricated structure.

KEYWORDS: Ecoblends, PLA, BioPA, fracture, FFF, FDM

INTRODUCCIÓN

Es bien sabido que el poli(ácido láctico) (PLA) es un polímero bio-basado que genera gran interés debido a su naturaleza biodegradable y biocompatible. Sin embargo, su fragilidad, cinética de cristalización lenta, rango de temperatura de servicio reducido y baja resistencia a la fusión limitan su utilización para aplicaciones de alto valor que requieran durabilidad [1, 2].

No obstante, varios de estos inconvenientes han sido resueltos mediante la extrusión reactiva del PLA (PLA_{REX}) con un agente reactivo epóxido-multifuncional (SAMfE). El PLA_{REX} se caracteriza por un aumento del peso molecular, el número y la longitud de las ramificaciones dentro del polímero modificado, así como de su elasticidad en fundido [2].

Por otra parte, la generación in situ de un compuesto de morfología microfibrilar (MFC) en su fase dispersa mediante la mezcla en estado fundido de una matriz de PLA con una bio-poliámidas (bioPA) han dado como resultado una mejora en la cristalización de la matriz, así como en sus propiedades mecánicas [3].

En este contexto, las piezas producidas mediante la técnica de fabricación por filamento en fundido (FFF) se caracterizan por su bajo rendimiento mecánico y calidad superficial [3, 4], es por ello que este proceso se podría beneficiar de la generación de una morfología microfibrilada in situ.

Debido a que la manufactura aditiva es cada vez más usada en la fabricación de piezas donde la integridad estructural es un requisito clave que cumplir, se hace cada

vez más necesario el estudio de las propiedades a fractura de dichos materiales [5].

En este sentido y con base en investigaciones previas realizadas [3, 6], se decidió realizar un estudio más exhaustivo de las propiedades mecánicas y a fractura de mezclas 70/30 de PLA/bioPA y PLA_{REX}/bioPA impresas en 3D; siendo el objetivo principal de este trabajo de investigación, estudiar el efecto de la generación de una morfología microfibrilada in situ en el comportamiento mecánico y a fractura de dichas mezclas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Se emplearon 3 mezclas PLA/PA usando como matriz tres variantes de PLA en una proporción del 70% p/p. En la primera matriz se empleó un PLA Ingeo 4032D® (NatureWorks, Arendonk, Bélgica), con un contenido molar de D-lactida del 2%, Mn de 90000 g/mol, Mw de 181000 g/mol y Temperatura de fusión (T_m) de 167 °C.

Asimismo, fueron utilizadas dos variantes del PLA descrito anteriormente modificadas reológicamente (PLA_{REX}) mediante extrusión reactiva (REX) con la adición de un contenido nominal de 0.5 y 1.25 % p/p de un copolímero oligomérico estireno-acrilato epóxidado (Joncryl-ADR-4400®, BASF, Ludwigshafen, Alemania), con un peso equivalente de epoxi de 485 g/mol y una funcionalidad de 14. Como fase dispersa se utilizó una poliamida biobasada en un 90%, PA10.10 (Zytel RS LC1000 BK385, DuPont Wilmington, DE, EE. UU.), con una T_m de 200 °C y Mw de 33000 g/mol.

El procedimiento y condiciones empleadas tanto en la REX como para la preparación de las mezclas se detallan en [6]. La nomenclatura utilizados a lo largo de este trabajo se resume en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición y nomenclatura utilizadas para las eco-mezclas estudiadas.

Código	%p/p de los polímeros base			
	PLA	PLA _{REX} 1 (A)	PLA _{REX} 2 (B)	PA10.10
PLA/PA	70	-	-	30
PLA0.5/PA	-	70	-	30
PLA1.25/PA	-	-	70	30

^A Contenido nominal de 0.5% p/p de SAMfE.

^B Contenido nominal de 1.25% p/p de SAMfE.

2.2 Obtención de probetas

Se utilizó un equipo de manufactura aditiva por filamento fundido con aporte de granza Voladora NX-pellets (Tumaker S.L., Oiartzun, España). La velocidad de impresión fue fijada a 1900 mm/min, dando como resultado una tasa de cizallamiento aparente de aproximadamente 300 s⁻¹ en la salida de la boquilla (diámetro de la boquilla 0,8 mm). La temperatura de la boquilla se ajustó a 230 °C y la temperatura de la cama a 50 °C. El multiplicador de impresión se definió en 4, mientras que el ancho del hilo se ajustó a 0,38 mm.

El espesor de las capas fue definido a 0,2 mm, se eligieron modos de relleno al 100% en todos los casos y se utilizaron 2 patrones de llenado: uno rectilíneo concéntrico (Figura 1a) para las probetas tipo ISO 527 1BA usadas en la determinación de las propiedades a tracción a bajas velocidades y otro rectilíneo en forma de mallado, con capas intercaladas impresas en ángulos de 0°, 45°, 90° y -45° (Figura 1b) para las barras prismáticas (4x8x45 mm³) empleadas en el estudio del comportamiento a fractura a altas velocidades de sollicitación.

Previo al proceso de manufactura, la granza de los materiales fue secada en un horno de vacío (Vaciotem-TV, J.P. SELECTA, Barcelona, España) durante 5 horas a una temperatura de 80°C.

2.3 Evaluación del comportamiento a tracción

El comportamiento a tracción uniaxial se evaluó en base a la norma ISO 527 [8] utilizando una máquina de ensayos universal (Sun 2500, Galdabini, Cardano al Campo, Italia) equipada con una célula de carga de 1kN y utilizando una velocidad de ensayo de 10 mm/min, sobre probetas halterio tipo 1BA. Las deformaciones se midieron usando un video-extensómetro (OS-65D CCD, Minstron, Taiwán). Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, 1 día después de haberse llevado fabricado.

El módulo de Young (E), la tensión a la cedencia (σ_y), la deformación a la cedencia (ε_y), la tensión ingenieril de flujo en frío (σ_{cold}) y la deformación a la ruptura (ε_b) se

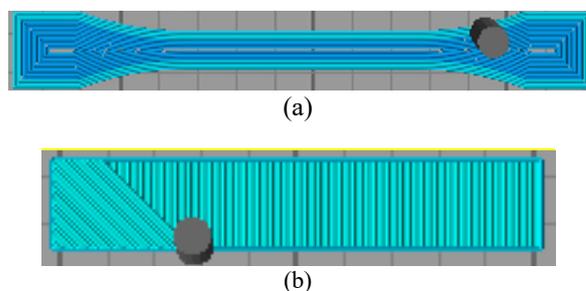


Figura 1. Esquema del patrón de llenado: a) rectilíneo concéntrico en las probetas 1BA y b) rectilíneo en formato de malla para las barras prismáticas con detalle de deposición de capa a 45° sobre capa a 0°

determinaron a partir de las curvas de ingeniería tensión-deformación ingenieril obtenidas. Todos los valores reportados son promedios de al menos 5 ensayos válidos.

2.4 Evaluación del comportamiento a fractura a altas velocidades de sollicitación (impacto).

El estudio se llevó a cabo mediante la determinación del factor de intensificación de tensiones aparente (K_Q) aplicando la teoría de fractura elástico lineal (LEFM) siguiendo el esquema de análisis propuesto en el protocolo de norma ESIS-TC4 [9] en geometría SENB y moderadas velocidades de sollicitación.

Las barras prismáticas fueron entalladas (con ángulo de flanco 45°) utilizando una entalladora motorizada CEAST (Notchvis 6951.000, Torino, Italia) hasta alcanzar una longitud nominal (a) de 0.5 veces el ancho (w) de la barra. Posteriormente fue agudizada mediante la técnica “tapping” empleando una cuchilla de afeitar con radio de filo de 0.13 μm .

Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente (23 °C) en configuración Charpy empleando un péndulo instrumentado (CEAST Dartvis, Instron, Norwood, MA, USA) con una masa reducida 3.655 kg. Para asegurar condiciones cuasiestáticas durante el ensayo se fijó una velocidad de impacto de 1 m/s definiendo una energía de impacto nominal de 1.92 J. Para minimizar los efectos dinámicos inherentes al ensayo y que podrían apantallar la respuesta básica de la probeta se colocó una fina capa de elastómero sobre cada probeta en el punto de impacto.

Adicionalmente, se determinó la resistencia al impacto aparente (RI) a partir de los valores de energía registrada en el punto donde se registraba la carga máxima considerando la sección de ligamento efectiva de cada probeta. Es importante aclarar que para este último parámetro el valor no puede ser tomado como el exacto dado el efecto amortiguador, y por tanto el incremento del tiempo de contacto, que la capa de elastómero genera.

Sin embargo, puede ser considerado para propósito comparativo entre los materiales ya que la capa de elastómero siempre presentaba el mismo espesor y no era reutilizada, por lo que el coeficiente de restitución de la misma siempre será el mismo en los diferentes ensayos.

2.5 Análisis morfológico y fractográfico

Este análisis se llevó a cabo usando un microscopio electrónico de barrido (JSM-7001F, JEOL Ltd., Tokio, Japón) con una tensión de aceleración de 2 kV tras realizar una deposición de una fina capa de platino-paladio en una relación 80/20 en peso sobre la superficie de observación.

Para el análisis de la morfología generada en la dirección del flujo por el proceso de FFF se observaron superficies de fractura criogénica de la sección calibrada de las

probetas 1BA. En este caso la superficie fue sometida a un ataque químico para remover las fases PLA y revelar la disposición/geometría de la fase PA. El ataque consistió en la inmersión, durante 72h, en una solución de agua:metanol (1:2 en volumen) que contenía 0.025 mol/L de hidróxido de sodio a temperatura ambiente (23 °C).

El análisis fractográfico se llevó a cabo sobre las superficies post-ensayo de las probetas SENB.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Morfología generada

La Figura 3 muestra micrografías de la superficie de fractura criogénica tras el ataque químico (extracción de fase PLA) en las probetas 1BA. En todas se aprecia que, para las condiciones de impresión seleccionada, la fase de PA se dispone de forma microfibrilar orientadas en la dirección de flujo durante la deposición del filamento.

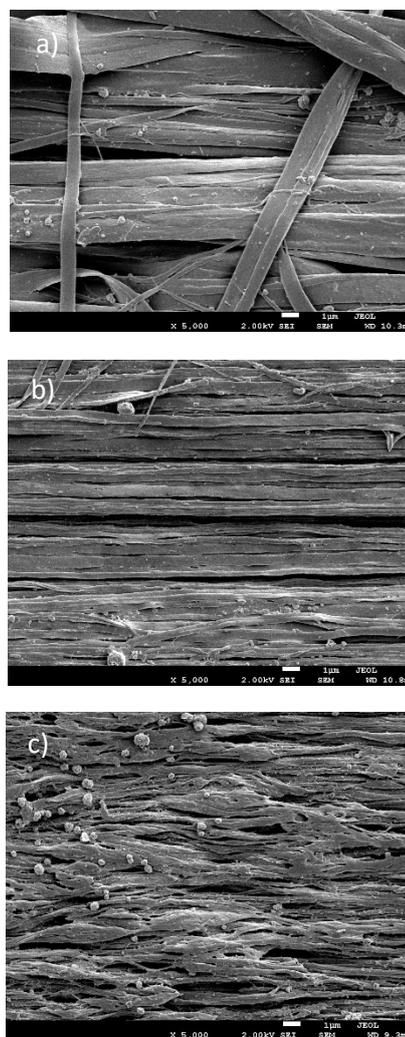


Figura 3. Micrografías MEB (X5000) de la morfología de la fase dispersa. a)PLA/PA. b)PLA0.5/PA c)PLA1.25/PA.

Al modificar la matriz de PLA con un 0.5 % p/p de SAMfE (Figura 3b), se observa una mayor concentración de fibrillas de PA con una anchura menor en comparación con la mezcla de PLA/PA. De acuerdo a estudios previos [11], esta situación se genera gracias a la modificación estructural inducida por la extrusión reactiva en el PLA que induce un aumento en la viscosidad en cizalla y la elasticidad del fundido promoviendo una morfología precursora (fibrilar orientada en el flujo) en esta etapa de preparación de las mezclas. Al realizar el proceso de impresión, al salir el material de la boquilla durante el proceso de deposición se somete el sistema a un estirado en caliente que favorece el incremento de esbeltez de la fibrilla.

Sin embargo, para las probetas de PLA1.25/PA, las imágenes parecieran sugerir que las fibras están interconectadas entre ellas, lo que podría significar que a mayores concentraciones de SAMfE ocurre un cambio de morfología de microfibrilar aislada a interconectada en la fase de PA (Figura 3c). Posiblemente, la mayor viscosidad en cizalla que se genera en PLA promueve una morfología elipsoidal (fibras de menor esbeltez) producto de la coalescencia de gotas en las regiones de convergencia del cabezal. En la etapa de deposición del filamento tras salir de la boquilla de impresión el estiramiento en caliente que se presenta promueve la aparición de una morfología interconectada.

3.2 Comportamiento mecánico a bajas velocidades de sollicitación.

La Figura 4 muestra las curvas tensión-deformación ingenieriles representativas obtenidas en los sistemas impresos unidireccionalmente (Figura 1a). Tal y como se aprecia, todos los sistemas evaluados presentaron un comportamiento a tracción dúctil con “cold drawing”: Tras alcanzar la tensión a la cedencia (σ_y), la tensión ingenieril disminuye (ablandamiento geométrico por estricción) y se estabiliza (flujo en frío) a cierto nivel (σ_{cold}) para luego iniciar un aumento gradual, asociado con un proceso de endurecimiento geométrico.

Es importante resaltar que indistintamente de la mezcla evaluada, el fallo se inicia en su zona central paralelo a la dirección de deposición y que es causada por la descohesión de filamentos, típico en patrones de deposición rectilíneos unidireccionales [10].

La Tabla 2 recoge los parámetros mecánicos extraídos. Tomando en cuenta el error experimental, la modificación del PLA mediante extrusión reactiva no pareciera afectar significativamente el comportamiento mecánico de las mezclas, a excepción del valor de elongación a la ruptura. En este caso se aprecia que, para la mezcla PLA0.5/PA se presenta una disminución de entre 26 a 28% respecto a los otros sistemas.

No obstante, ciertos aspectos en el comportamiento “post-cedencia” merecen ser destacados. Por un lado, el

referente al ablandamiento geométrico relacionado con el grado de estricción que se presenta. Una medida cuantitativa de este efecto es considerando σ_{cold} en relación a σ_y , según la ecuación 1:

$$Softening (\%) = \left(1 - \frac{\sigma_{cold}}{\sigma_y}\right) * 100 \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Este parámetro (Tabla 2) disminuye para las mezclas con matriz de PLA modificado lo que conlleva a pensar que la morfología microfibrilar (PLA0.5/PA) y microfibrilar interconectada (PLA1.25/PA) estarían actuando como refuerzo en esta etapa del proceso de deformación, limitando el ablandamiento geométrico (estricción).

Para realizar una cuantificación de este efecto reforzante se ha calculado el módulo de endurecimiento, G_r , según la teoría de elasticidad entrópica del caucho siguiendo la metodología descrita en [11]. En ella se propone que la estabilización de la tensión ingenieril en la etapa de *Cold drawing* de un termoplástico se debe a que los enredos moleculares actúan como puntos de entrecruzamiento similar a los elastómeros.

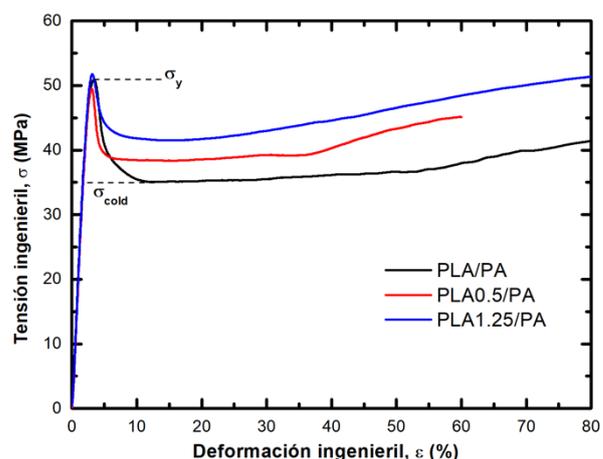


Figura 4. Curvas de esfuerzo-deformación ingenieril a 10 mm/min representativas.

Tabla 2. Propiedades mecánicas a tracción obtenidas a 10 mm/min.

Mezcla	PLA/PA	PLA0.5/PA	PLA1.25/PA
E (GPa)	2.6 ± 0.2	2.9 ± 0.2	2.6 ± 0.2
σ _y (MPa)	52 ± 1	50 ± 3	54 ± 2
ε _y (%)	3.3 ± 0.1	3.1 ± 0.1	3.2 ± 0.2
σ _{cold} (MPa)	36 ± 1	38 ± 2	42 ± 1
ε _{rup} (%)	95 ± 22	68 ± 4	92 ± 29
Softening (%)	31 ± 2	24 ± 3	22 ± 2
G _r (GPa)	14 ± 1	19 ± 1	21 ± 1

Se puede apreciar (Tabla 2) que el uso de las matrices modificadas incrementa dicho valor y muestra clara dependencia con la morfología generada. Hay que tener presente que las matrices modificadas presentan cierta reactividad remanente producto de los grupos epoxi insertados aun presentes, por lo que es posible que estos reaccionen con la fase PA, generando cierta interacción química entre fases, a lo que también contribuye el aumento de la relación superficie/volumen entre fases como consecuencia de la estructura microfibrilar (PLA0.5/PA). En el caso de la bio-mezcla PLA1.25/PA la interconexión entre fibrillas genera una estructura de malla que favorece su acción restrictiva al flujo.

3.3 Comportamiento mecánico a altas velocidades de sollicitación.

La Figura 6 muestra una serie de curvas representativas fuerza de reacción vs tiempo de contacto percutor-probeta durante el impacto tanto sin como con capa elastomérica. En los 3 grupos de probetas, las curvas fueron lineales hasta alcanzar un valor de fuerza máxima, a partir del cual, la carga cae repentinamente hasta un nuevo nivel de fuerza. Posteriormente, sufre otra caída repentina hasta nuevos niveles de fuerza a partir de los cuales la nueva caída es mas pronunciada y suave en el tiempo. Es de resaltar que la fuerza registrada en la ventana de tiempo seleccionada no vuelve a cero, lo que es señal de una ruptura tipo bisagra.

Esta secuencia de niveles de fuerza es indicativa de que durante la propagación de la grieta esta sufre una desaceleración momentánea (crack arrest) hasta que las condiciones locales favorecen una nueva intensificación de tensiones y la grieta reinicia su propagación. La menor velocidad de la grieta en esta etapa aumenta la probabilidad de que cuando llegue al marco con configuración rectilínea unidireccional generado durante la impresión, la misma se detenga generando una estructura tipo bisagra (véase fotografía en la Figura 6). Inclusive se observa que la energía remanente aumenta con el grado de modificación de la matriz.

Cualitativamente, mucho más marcado en el caso de las probetas ensayadas con capa de elastómero aplicada, se puede observar que el nivel de fuerza donde se registra el fenómeno de desaceleración es mayor en las mezclas con matriz modificada. La misma va en aumento con el grado de modificación, lo que se relacionaría con la morfología generada.

A partir de los valores de fuerza y energía registrados en el punto máximo, se procedió a determinar el valor de intensificación de tensiones aparente (K_Q) y resistencia al impacto aparente (RI). La Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos.

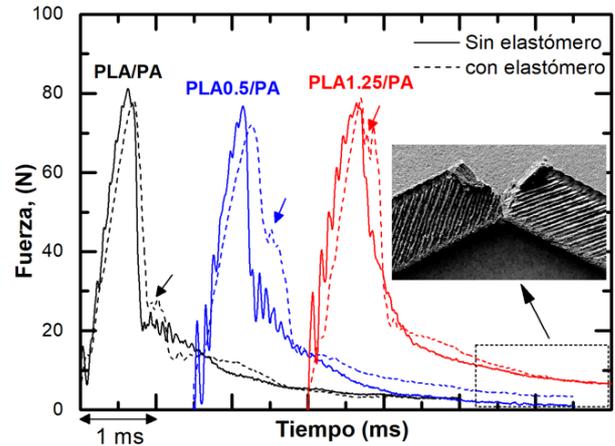


Figura 6. Curvas características fuerza vs tiempo de contacto.

Tabla 3. Valores de tenacidad de fractura aparente (K_Q) para todas las probetas validas ensayadas.

Eco-mezcla	K_Q (MPa.m ^{1/2}),	RI (kJ/m ²)
PLA/PA	2.1 ± 0.1	1.5 ± 0.1
PLA0.5/PA	2.0 ± 0.1	1.8 ± 0.2
PLA1.25/PA	2.3 ± 0.2	2.1 ± 0.2

Considerando las desviaciones estándar obtenidas, se aprecia que las tres mezclas estudiadas presentan valores similares de K_Q , con un valor medio ligeramente superior para la mezcla PLA1.25/PA. En lo que respecta a la RI la tendencia es similar, siendo evidente que el uso de matriz modificada promueve un incremento en este parámetro.

La Figura 8 muestra una secuencia de micrografías de superficies de fractura obtenidas tomadas en aquellos capas o filamentos que, respecto al plano de propagación de grieta, se encontraba a 45°. En estos, debido al modo I de apertura de grieta durante la sollicitación, localmente estaría trabajando con una alta componente traccional.

Se puede apreciar que independientemente de la composición de la mezcla, se presenta descohesión entre las fases, con una alta deformación elongacional de las fibrillas de PA y alta deformación plástica de la matriz PLA. Globalmente, el grado de desgarró que se observa aumenta en aquellas mezclas con matriz de PLA modificada siendo mayor cuanto mayor es el grado de modificación.

En estas condiciones de ensayo el PLA, independiente del grado de modificación, presenta una superficie de fractura de tipo frágil. De acuerdo a lo que se observa en el caso de las mezclas, el PA parece formentar la deformación plástica local de la fase PLA ya que su descohesión contribuiría al alivio local de triaxialidad que se genere durante la sollicitación. Este efecto ira en aumento a medida que la el área interfacial de contacto entre las fases aumente, efecto que se logra con las matrices PLA modificadas.

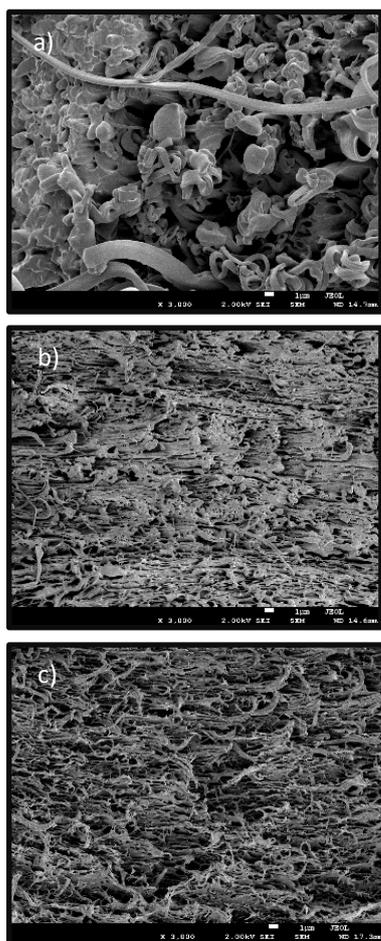


Figura 8. Micrografías de las superficies de fractura (X3000).
a)PLA/PA. b)PLA0.5/PA. c)PLA1.25/PA.

4. CONCLUSIONES

En este estudio, se prepararon mezclas de PLA y PLA modificado reológicamente con 0.5% y 1.25% de extensor de cadenas, con 30% en peso de PA para fabricar con éxito, compuestos microfibrilados in situ a través de un proceso de fabricación por filamento fundido en 3D. La cantidad de SAMfE añadida condiciona el tipo de morfología que se obtiene en la fase dispersa de PA embebida en una matriz de PLA, pudiéndose llegar a una morfología tipo microfibrilar interconectada.

La caracterización a tracción uniaxial reveló que la modificación reológica de la fase PLA no genera cambios significativos en los parámetros mecánicos a bajas velocidades de sollicitación de las mezclas, pero sí en el grado de ablandamiento geométrico y endurecimiento por deformación en la etapa post-cedencia. Sin embargo, el uso de una matriz de PLA modificado con 1.25% p/p de SAMfE contribuye a que la tenacidad a la fractura a altas velocidades de sollicitación se vea mejorada. La descohesión entre fases parece ser el factor clave en esta mejora, ya que actuaría aliviando la triaxialidad local en la matriz PLA, fomentando la deformación plástica y desgarro de la misma.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Economía e Innovación por la financiación recibida para la ejecución del proyecto PID2019-106518RB-I00.

REFERENCIAS

- [1] K. Fukushima, A. Fina, F. Geobaldo, A. Venturello, G. Camino, Properties of poly(lactid acid) nanocomposites based on montmorillonite, sepiolite and zirconium phosphate. *Express Polymer Letter* (2012) 6: 914-926.
- [2] J. Cailloux, O. O. Santana, E. Franco-Urquiza, J. J. Bou, F. Carrasco, J. Gámez-Pérez, M. L. Maspoch, Sheets of branched poly(lactic acid) obtained by one step reactive extrusion calendaring process: Melt rheology analysis. *Express Polymer Letter* (2013) 7: 304-318.
- [3] J. Cailloux, V. García-Masabet, O. Santana Pérez, D. Loeza, F. Carrasco, M. Ll. Maspoch, O. Santana Pérez, PLA/PA bio-blends for FDM: and mechanical and fracture behavior. *Anales de Mecánica de Fractura* (2020) 37: 188-194.
- [5] J. Wang, Y. Zhang, W. Sun, S. Chu, T. Chen, A. Sun, J. Guo, G. Xu, Morphology Evolutions and Mechanical Properties of In Situ Fibrillar Poly(lactic Acid)/Thermoplastic Polyurethane Blends Fabricated by Fused Deposition Modeling. *Macromol Mater Eng* (2019) 304: 1-11.
- [6] F. Akasheh, H. Aglan, Fracture toughness enhancement of carbon fiber-reinforced polymer composites utilizing additive manufacturing fabrication. *Journal of Elastomers & Plastics* (2018) 51: 698-711.
- [7] J. Cailloux, T. Abt, V. García-Masabet, O. Santana, M. Sánchez-Soto, F. Carrasco, J. Gámez-Pérez, M. Ll. Maspoch, Effect of the viscosity ratio on the PLA/PA10.10 bioblends morphology and mechanical properties. *Express Polymer Letter* (2018) 12: 569-582.
- [8] *Plastics - Determination of tensile properties*, Norma UNE-EN ISO 527: 2019.
- [9] A. Pavan, "Determination of fracture toughness (G_{IC} and K_{IC}) at moderately high loading rates", en *Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites*. Londres: Elsevier Science, 2001, 27-58.
- [10] V. García-Masabet, O. Santana Pérez, J. Cailloux, T. Abt, M. Sánchez-Soto, F. Carrasco, Mç. Ll. Maspoch, PLA/PA Bio-Blends: Induced Morphology by Extrusion. *Polymers* (2020) 12: 1-22.
- [11] R.N. Haward, Strain Hardening of Thermoplastics. *Macromolecules* (1993) 26(22): 5860-5869.