

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA SALESIANA

SEDE CUENCA

CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA

Trabajo de titulación previo a la obtención del título de
Ingeniero Mecánico.

Proyecto Técnico

“INFLUENCIA DEL ACEITE DE LINAZA MALEINIZADO (MLO) EN LA
REOLOGÍA DEL POLÍMERO ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA) PARA
APLICACIONES DE IMPRESIÓN 3D.”

Autor:

Andrés Erasmo Herrera Ordoñez

Tutor:

Fis. Luis Eduardo Garzón Muñoz. Ph.D.

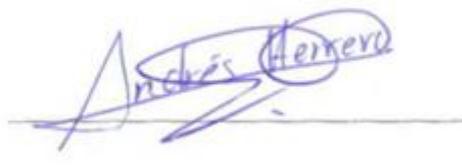
Cuenca - Ecuador
2018

Cesión de Derechos

Yo *Andrés Erasmo Herrera Ordoñez*, con documento de identificación N° 1150005815, manifiesto mi voluntad y cedo a la Universidad Politécnica Salesiana la titularidad sobre los derechos patrimoniales en virtud de que soy autor del trabajo de titulación: “*INFLUENCIA DEL ACEITE DE LINAZA MALEINIZADO (MLO) EN LA REOLOGÍA DEL POLÍMERO ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA) PARA APLICACIONES DE IMPRESIÓN 3D.*”, mismo que ha sido desarrollado para optar por el título de Ingeniero Mecánico, en la Universidad Politécnica Salesiana, quedando la Universidad facultada para ejercer plenamente los derechos cedidos anteriormente.

En aplicación a lo determinado en la Ley de Propiedad Intelectual, en mi condición de autor me reservo los derechos morales de la obra antes citada. En concordancia, suscribo este documento en el momento que hago entrega del trabajo final en formato impreso y digital a la Biblioteca de la Universidad Politécnica Salesiana.

Cuenca, mayo del 2018

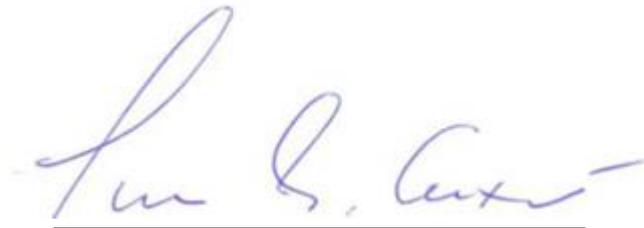


Andrés Erasmo Herrera Ordoñez
C.I. 1150005815

Certificación

Yo declaro que bajo mi tutoría, fue desarrollado el trabajo de titulación: *"INFLUENCIA DEL ACEITE DE LINAZA MALEINIZADO (MLO) EN LA REOLOGÍA DEL POLÍMERO ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA) PARA APLICACIONES DE IMPRESIÓN 3D."*, realizado por: *Andrés Erasmo Herrera Ordoñez*, obteniendo el proyecto técnico, que cumple con todos los requisitos estipulados por la Universidad Politécnica Salesiana.

Cuenca, mayo del 2018

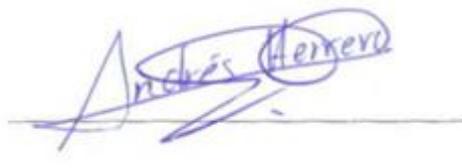
A handwritten signature in blue ink, reading "Luis E. Garzón", is written over a horizontal line.

Fis. Luis Eduardo Garzón Muñoz. Ph.D.
C.I. 0151388279

Declaratoria de Responsabilidad

Yo, *Andrés Erasmo Herrera Ordoñez*, con número de cédula 1150005815, autor del trabajo de titulación *"INFLUENCIA DEL ACEITE DE LINAZA MALEINIZADO (MLO) EN LA REOLOGÍA DEL POLÍMERO ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA) PARA APLICACIONES DE IMPRESIÓN 3D."*, certifico que el total contenido del proyecto técnico, es de mi exclusiva responsabilidad y autoría.

Cuenca, mayo del 2018



Andrés Erasmo Herrera Ordoñez
C.I. 1150005815

DEDICATORIA

Este trabajo de titulación se lo dedico

A la memoria de REY (Chaspadito), que siempre te tendremos en nuestros corazones.

A mi padre Erasmo, por inculcarme los valores de respeto y responsabilidad.

*A mi querida madresita Judith por ser el pilar fundamental en mi formación profesional y como
persona.*

A Cristina.

*A Anthony y Carissa por ser los hermanos que siempre quise tener en la vida, y con sus valores
bien formados como persona van a triunfar en todo en lo que se propongan.*

A mis abuelitos Filomena, José y Alejandrina, por todos sus consejos.

A todos mis primos y tíos por siempre estar pendientes de mi bienestar.

Andrés

Agradecimientos

Agradezco a la vida por darme a mis padres maravillosos que gracias a su apoyo incondicional he podido cumplir mis sueños y metas. En los momentos difíciles, ellos siempre han estado ahí para alentarme a seguir a delante y de esta manera seguir en pie de lucha para cumplir mis objetivos que me he propuesto para mi vida.

A Cecilia que durante este proceso de formación siempre ha estado pendiente de mí. Estaré agradecido toda mi vida.

A mis amigos de infancia, Diego, Gian y Mario, por compartir buenos momentos y han estado ahí cuando más los he necesitado.

A mis amigos Carlos y Danny que durante estos cinco años de vida universitaria que hemos convivido de manera armoniosa y a pesar de los problemas que se ha tenido siempre hemos mantenido el lazo de amistad que se ha formado.

A mis compañeros de carrera Micaela, Luis, Carlos y Cristian, por su apoyo, son artífices de este importante logro.

A mi tutor de este proyecto el Fis. Luis Garzón, por sus conocimientos compartidos, por sus críticas constructivas y su rectitud como profesional fue posible el desarrollo de este trabajo investigativo.

Al Ing. Christian Cobos que gracias a sus asesoría al momento de la ejecución de los ensayos se pudo culminar de manera exitosa este proyecto. .

Andrés

Este documento fue realizado enteramente en L^AT_EX

Resumen

El propósito del presente proyecto técnico con enfoque investigativo es determinar la influencia del MLO en la reología del PLA virgen, utilizando una metodología experimental se determinó el índice de fluidez, velocidad de cizalla *vs* viscosidad, torque máximo y tiempo de degradación. Al PLA se le adiciono 5phr de MLO, obteniendo la mezcla PLA/5MLO. Los resultados evidencian un aumento del índice de fluidez del 46 % y una disminución de la viscosidad del 53 % a una temperatura de procesamiento de 210°C. Con los datos reológicos obtenidos de manera experimental se realizó el ajuste al modelo de viscosidad de Cross-WLF, adquiriendo las constantes del modelo reológico, para trabajos de simulación computacional, luego se aplicó la técnica aditiva de impresión 3D de filamento fundido a los dos materiales, donde se obtuvo el prototipo de una oreja humana con poros que se encuentran en el rango de 300 a 380 μm

Palabras clave: ácido poliláctico (PLA), aceite de linaza maleinizado (MLO), índice de fluidez, Cross-WLF.

Abstract

The purpose of this technical project with research focus is to determine the influence of MLO on the rheology of virgin PLA, using an experimental methodologist the melt index flow, shear rate, shear viscosity, maximum torque and degradation time were determined. 5phr of MLO was added to the PLA, obtaining the PLA/5MLO mixture. The results show a 46% increase in the flow rate and a 53% decrease in viscosity at a processing temperature of 210°C. With the rheological data obtained in an experimental way, the adjustment to the Cross-WLF viscosity model was made, acquiring the constants of the rheological model, for computational simulation work, then the additive technique of 3D printing of molten filament was applied to the two materials, where the prototype of a human ear was obtained with pores that are in the range of 300 to 380 μm

Keywords: polylactic acid (PLA), maleinized linseed oil (MLO), melt index flow, Cross-WLF.

Índice

	<u>Pág.</u>
Índice.....	X
Listadefiguras.....	XII
Lista de tablas	XIV
1 Influencia del aceite de linaza maleinizado (MLO) en la reología del polímero ácido poliláctico (PLA) para aplicaciones de impresión 3D.	1
1.1 Introducción	1
1.2 Problema	2
1.2.1 Antecedentes	2
1.2.2 Importancia y alcances	3
1.2.3 Delimitación	4
1.3 Objetivos	4
1.3.1 Objetivo General.	4
1.3.2 Objetivos Específicos.	4
1.4 Marco Teórico Referencial.	5
1.4.1 Materiales Poliméricos	5
1.4.2 Polímeros Biodegradable	5
1.4.3 Ácido Poliláctico (PLA).	7
1.4.4 Aceite de Linaza Maleinizado (MLO)	14
1.4.5 Reología de los Polímeros.	16
1.4.6 Índice de Fluidez.	16
1.4.7 Viscosidad.	18
1.4.8 Fluidos No-Newtonianos.	19
1.4.9 Modelos reológicos de Polímeros.	20
1.4.10 Torque de un Polímero.	21
1.4.11 Degradación de los polímeros	23
1.4.12 Impresión 3D.	26
1.5 Marco Metodológico.	28
1.5.1 Diseño de la investigación.	29
1.6 Resultados.	31
1.6.1 Características de los materiales empleados.	31
1.6.2 Preparación de la mezcla PLA/5MLO	31
1.6.3 Resultados Reometría Índice de Fluidez (MFI)	33
1.6.4 Resultados Reometría Capilar (Viscosidad)	35
1.6.5 Torque máximo y Tiempo de degradación.	46
1.6.6 Impresión 3D del Prototipo.	50

1.7	Conclusiones.	57
1.8	Recomendaciones.	58
1.9	Trabajos Futuros.	58
Referencias bibliográficas		59
Anexos		63
A	Programación en Matlab para el ajuste al modelo reológico de Cross-WLF.	64
B	Ajuste de curvas al Modelo reológico de Cross-WLF.	65
C	Datos relevantes del PLA	67
D	Muestras del PLA Y PLA/5MLO procesado a diferentes temperaturas.	73

Lista de figuras

	<u>Pág.</u>
Figura 1.1 – Proceso de producción de agropolímeros	6
Figura 1.2 – Publicaciones Científicas acerca del PLA 1950-2009	8
Figura 1.3 – Número de patentes publicadas acerca del PLA de acuerdo con la base de datos Scopus.	8
Figura 1.4 – Esquema de la Norma ASTM D-1238.	17
Figura 1.5 – Esquema de la distribución de velocidad de un líquido en dos placas paralelas.	18
Figura 1.6 – Curvas de flujo para distintos tipos de fluidos.	19
Figura 1.7 – Comportamiento de la viscosidad aparente de distintos tipos de fluidos, con relación a la velocidad de corte.	20
Figura 1.8 – Comportamiento de un polímero en estado fundido según el modelo de viscosi- dad Cross - WLF.	21
Figura 1.9 – Rodillos de paletas de un reómetro de torque Brabender mixing.	22
Figura 1.10–Reómetro de torque Cono y Placa.	23
Figura 1.11–Degradación de los polímeros biodegradables.	24
Figura 1.12–Esquema de la impresión 3D aplicando la técnica FDM.	27
Figura 1.13–Proceso para la caracterización reológica de la mezcla PLA/MLO y la aplicación de la técnica aditiva de impresión 3D.	30
Figura 1.14–Proceso para obtener los pellets de la mezcla PLA/5MLO.	32
Figura 1.15–Pelletes de la mezcla PLA/5MLO.	33
Figura 1.16–Resultados MFI del PLA y PLA/5MLO a distintas temperaturas.	35
Figura 1.17–Condiciones del PLA se encuentra almacenado.	36
Figura 1.18–Comportamiento de la reometría capilar del PLA puro a 210°C, durante un periodo de dos años de degradación (2016-2018)	38
Figura 1.19–Efecto del Peso molecular sobre la viscosidad del PLA, fundido a 200°C	39
Figura 1.20–Resultados Reometría Capilar del PLA y PLA/5MLO a 210°C	42
Figura 1.21–Resultados Reometría Capilar del PLA y PLA/5MLO a 190°C	42
Figura 1.22–Resultados Reometría Capilar del PLA y PLA/5MLO a 175°C	43
Figura 1.23–Efecto de la velocidad de cizallamiento en la viscosidad del PLA derretido a 170°C.	44
Figura 1.24–Relación torque de carga con el tiempo del PLA y PLA/5MLO a 210°C	48
Figura 1.25–Relación torque de carga con el tiempo del PLA y PLA/5MLO a 190°C	48
Figura 1.26–Relación torque de carga con el tiempo del PLA y PLA/5MLO a 175°C	49
Figura 1.27–Tiempo de degradación del PLA y PLA/5MLO	50
Figura 1.28–Escáner 3D Artec EVA	51
Figura 1.29–Interfaz del software Artec Studio 12 Profesional	51

Figura 1.30–Interfaz del software Ultimaker Cura	52
Figura 1.31–Impresión 3D de la oreja empleando PLA.	53
Figura 1.32–Impresión 3D de la oreja empleando el PLA/5MLO.	53
Figura 1.33–Impresión 3D de la oreja en un 45% y 75%.	54
Figura 1.34–Longitud del poro con geometría cuadrada, de la oreja impresa con PLA a una densidad de llenado del 40%.	55
Figura 1.35–Área del poro con geometría cuadrada, de la oreja impresa con PLA a una densidad de llenado del 40%.	55
Figura 1.36–Longitud del poro con geometría cuadrada, de la oreja impresa con PLA/5MLO a una densidad de llenado del 40%.	56
Figura 1.37–Área del poro con geometría cuadrada, de la oreja impresa con PLA/5MLO a una densidad de llenado del 40%.	56
Figura B.1 – Ajuste del PLA a 190°C.	65
Figura B.2 – Ajuste del PLA/MLO a 190°C	66
Figura B.3 – Ajuste del PLA a 175°C	66
Figura B.4 – Ajuste del PLA/MLO a 175°C	67
Figura D.1 – PLA procesado a 210°C	73
Figura D.2 – PLA/5MLO procesado a 210°C	73
Figura D.3 – PLA procesado a 190°C	74
Figura D.4 – PLA/5MLO procesado a 190°C	74
Figura D.5 – PLA procesado a 175°C	75
Figura D.6 – PLA/5MLO procesado a 175°C	75

Lista de tablas

	<u>Pág.</u>
Tabla 1.1 – Clasificación de los polímeros biodegradables de origen natural.	7
Tabla 1.2 – Clasificación de los polímeros biodegradables sintéticos.	7
Tabla 1.3 – Aplicaciones Domesticas del PLA.	9
Tabla 1.4 – Aplicaciones Principales de Ingeniería del PLA.	11
Tabla 1.5 – Aplicaciones Biomédicas del PLA.	13
Tabla 1.6 – Propiedades Mecánicas del PLA.	14
Tabla 1.7 – Comparación de las propiedades mecánicas del PLA con el PS y PET.	14
Tabla 1.8 – Producción de aceite vegetal a nivel mundial.	15
Tabla 1.9 – Tiempos de degradación de polímeros y copolímeros a base de ácido láctico. . .	25
Tabla 1.10–Análís de la degradación del PLA en procesos de inyección/extrusión/recocido. .	25
Tabla 1.11–Polímeros biodegradables como materia prima para la impresión 3D FDM. . . .	28
Tabla 1.12–Resultados de la Reometría MFI del PLA y PLA/5MLO	34
Tabla 1.13–Resultados de la Reometría Capilar del PLA puro a 210°C (recién obtenido en el año 2016).	37
Tabla 1.14–Resultados de la Reometría Capilar del PLA puro a 210°C (Después de un año de haber conseguido el material año 2017).	37
Tabla 1.15–Resultados de la Reometría Capilar del PLA puro a 210°C (Después de dos años de haber conseguido el material año 2018).	38
Tabla 1.16–Resultados de la Reometría Capilar del PLA y PLA/5MLO a 210°C.	40
Tabla 1.17–Resultados de la Reometría Capilar del PLA y PLA/5MLO a 190°C.	40
Tabla 1.18–Resultados de la Reometría Capilar del PLA y PLA/5MLO a 175°C.	41
Tabla 1.19–Coeficientes del PLA para el modelo de Cross- WLF Moldflow Plastic Labs 2007. .	45
Tabla 1.20–Valores de η_0 calculados de manera matemática	45
Tabla 1.21–Valores de η_0 calculados de manera experimental para el PLA y PLA/5MLO a las diferentes temperaturas de ensayo	46
Tabla 1.22–Ajuste al modelo de viscosidad de Cross-WLF.	46
Tabla 1.23–Resultados Plastógrafo del PLA y PLA/MLO.	47
Tabla 1.24–RResultados Plastógrafo del HDPE.	47
Tabla 1.25–Condiciones de impresión 3D que se ingresan en el software Ultimaker Cura. . .	52

Influencia del aceite de linaza maleinizado (MLO) en la reología del polímero ácido poliláctico (PLA) para aplicaciones de impresión 3D.

1.1 Introducción

El uso de materiales poliméricos, cuya materia prima es el petróleo, constituyen un problema para el medio ambiente, por la contaminación que generan y por su tiempo de degradación. Utilizar polímeros de origen natural es una alternativa, para disminuir el problema que generan dichos polímeros [1,2]. En las últimas tres décadas se ha producido alrededor de 21.6 millones de toneladas de polímeros, por lo que ha originado que los materiales de uso común como el acero, bronce y aluminio se vean aislados al momento de ser empleados. [3] Los polímeros biodegradables han sido y serán el propósito de múltiples investigaciones, ya que se han desarrollado estudios extenuantes desde 1970. [4] Estos pueden ser naturales o sintéticos, por lo que su materia prima puede derivarse de recursos renovables o no renovables, se ha generado un gran porcentaje de polímeros sintéticos a base del petróleo pero debido a la contaminación ambiental que está sufriendo el planeta tierra y el agotamiento de los aceites fósiles, los polímeros sintéticos no son la principal opción para emplearlos en la industria [1], siendo este un principal motivo para que se generen intensas investigaciones para desarrollar polímeros biodegradables a partir de recursos renovables como el almidón, la celulosa, y la proteína de soja, en la actualidad los principales polímeros biodegradables que se obtienen de manera natural son el ácido poliláctico (PLA), polihidroxialcanato (PHA) y poli(succinato de butileno) (PBS) [4,5].

Son termoplásticos, con buenas propiedades mecánicas y los métodos para procesarlos, son similares a algunos polímeros tradicionales que se generan del petróleo. Existen buenos resultados de investigaciones de polímeros biodegradables de base biológica donde se incluye los de origen natural y los que se derivan del petróleo, lo cual se observa que no todos los polímeros de base

biológica pueden ser biodegradables [4, 6, 7]. El ácido poliláctico (PLA) se lo considera como un atractivo biopolímero debido a sus propiedades físicas, que se genera por medio de fuentes naturales renovables y por su biodegradabilidad, razones por lo que lo hacen un material ideal para muchas áreas de Ingeniería y tecnología. [1, 8]. El PLA se puede procesar fácilmente, y por varios métodos siendo las principales la impresión 3D y la extrusión, lo que más lo caracteriza al PLA es su excelente transparencia, pero debido a la fragilidad y la escasa estabilidad térmica restringen sus aplicaciones, por lo que es necesario realizarle un adecuado proceso para endurecerlo, las técnicas que se emplean son la copolimerización, plastificación con un componente miscible, mezcla con un homopolímero inmisible y copolimerización en bloque. Uno de los métodos más efectivos es mezclar PLA con otros poliésteres biodegradables flexibles [8–11].

En la actualidad las principales investigaciones sobre el uso del PLA es en el ámbito médico donde se lo emplea como materia prima para elaborar, implantes quirúrgicos, debido a que el PLA es un termoplástico biocompatible y bioabsorbible, de acuerdo a estas características mencionadas el PLA se lo está empleando como un andamio tridimensional poroso para el crecimiento de neo-tejido, donde se cultiva diferentes tipos de células, usando terapias genéticas basadas en células para enfermedades cardiovasculares, tejido muscular, regeneración de huesos y cartílagos [1, 12].

El aceite de linaza es de origen vegetal que reacciona con el anhídrido maleico, y de esta reacción se genera el aceite de linaza maleinizado (MLO), para mejorar las propiedades mecánicas del PLA como su fragilidad, se lo ha mezclado con el (MLO) que actúa como un plastificante natural, se utiliza el MLO por ser accesible económicamente y por ser amigable con el medio ambiente [13, 14]. Las moléculas plastificantes del MLO actúan como un lubricante cuando se colocan entre dos cadenas de PLA, por lo que genera un efecto positivo sobre la movilidad de la cadena del polímero y esto genera que las condiciones de procesamiento del PLA mejoren y que tenga una estabilidad térmica y ductilidad [13, 15]. Los análisis reológicos sobre un polímero nos proveen la información adecuada que necesitamos para poder comprender el comportamiento que tenga al momento de ser sujeto a esfuerzos cortantes y deformaciones, de esta manera podremos establecer la calidad del plástico, temperaturas y tiempos de procesamiento [3, 16, 17].

1.2 Problema

1.2.1 Antecedentes

El Grupo de investigación en Nuevos Materiales y Procesos de Transformación (GiMaT) de la Universidad Politécnica Salesiana, ha desarrollado investigaciones sobre nuevos materiales, y sus aplicaciones, principalmente en el ámbito industrial. El PLA es un material en uso creciente para fines industriales, sin embargo, es conveniente conocer sus propiedades físicas cuando es utilizado con otros compuestos. Otro elemento es el aceite de linaza maleinizado (MLO), donde se desea mezclar con el PLA, y ver la influencia que tiene en su reología. La mezcla de PLA/MLO, se desea

empelar como material biodegradable para la impresión 3D.

Utilizando filamentos de PLA como materia prima para aplicarlos a la impresión 3D, se puede elaborar componentes con geometrías complicadas, por lo que es fundamental tener un buen conocimiento sobre la temperatura y velocidad que el cabezal de la impresora 3D (hotend) ejerce sobre el PLA y de esta manera garantizar el acabado del objeto impreso [2].

El aceite de linaza maleinizado, (MLO) es un plastificante de origen natural, que se lo usa con el Ácido Poliláctico (PLA), en aplicaciones industriales. Para mejorar la tenacidad del PLA se debe variar el MLO entre 0-20 phr (partes en peso de MLO por cada cien partes de peso de PLA). Se ha utilizado caracterizaciones mecánicas, térmicas y morfológicas, que ha evaluado el potencial del MLO como un plastificante ecológico, para las formulaciones con el PLA [15].

La mezcla de PLA (ácido poliláctico) con TPS (almidón termoplástico), aumento las propiedades dúctiles bajas del PLA, pequeñas cantidades de aceite de linaza maleinizado (MLO) han contribuido a mejorar las propiedades dúctiles de estas mezclas, mediante un efecto combinado de plastificación y compatibilización. [13]

Los polímeros Biodegradables son una opción para dejar de depender de los materiales poliméricos derivados de fuentes no renovables como el petróleo, la gran ventaja de estos materiales es que son amigables con el medio ambiente, debido que son de origen natural y su tiempo de degradación es menor comparando a los que provienen del petróleo, por lo que son la base del progreso sustentable del siglo XXI [1].

El PLA al ser un material sensible a la humedad y al tener buenas ventajas, como ser biocompatible con el cuerpo humano, existe poca información acerca de su degradación natural, ya que al momento que sucede sus características físicas, químicas y morfológicas varían, por lo que generan cambios en sus propiedades reológicas. [18]

1.2.2 Importancia y alcances

El presente trabajo investigativo aportará al grupo GiMaT con una base de datos actualizada del índice de fluidez, viscosidad, torque máximo y tiempo de degradación del PLA virgen y de la mezcla PLA/5MLO, con estos datos se da apertura a nuevos proyectos investigativos con este tipo de mezcla y de esta manera poder comparar con otros materiales que se los usa de manera común en la impresión 3D.

Para el comportamiento de la viscosidad de los resultados experimentales de los dos materiales, se empleará el modelo reológico de Cross-WLF, donde obtendremos las constantes que genera este modelo de viscosidad.

Se aportará con la metodología para la elaboración de la mezcla PLA/5MLO, donde se pretende definir las temperaturas para procesar el PLA y PLA/5MLO, lo cual se verá reflejado en la obtención de los filamentos que se emplearán para la impresión 3D del prototipo de oreja humana.

Con este trabajo investigativo se da un aporte al Proyecto “Simulación y Prototipado mediante técnica aditiva 3D usando materiales orgánicos e inorgánicos” aprobado por el consejo de investigación de la Universidad Politécnica Salesiana de la sede de Cuenca, con **RESOLUCIÓN N° 004-008-2016-12-15**, que está bajo la dirección del Fis. Luis Garzón Muñoz docente investigador del Grupo de Investigación en Nuevos materiales y Procesos de transformación (GiMaT)

1.2.3 Delimitación

Los materiales por analizar son el PLA puro o virgen y la mezcla PLA/5MLO Este proyecto se desarrollará en dos laboratorios de la Universidad Politécnica Salesiana sede Cuenca. Uno es el laboratorio de prototipado que ayudara la obtención de los filamentos de la mezcla PLA/5MLO, donde e empleara la Filabot que luego serán paletizados, para proceder al laboratorio de Ensayos de polímeros, donde se empleará los siguientes equipos: el MELT FLOW TESTER, que ayudara a obtener los valores del índice de fluidez, el reómetro capilar para conseguir los datos de velocidad de cizalla vs viscosidad y por ultimo emplearemos el plastógrafo o también conocido como reómetro de torque, el cual nos aportara con el tiempo de degradación y el torque máximo. Para la impresión 3D y diseño del prototipo de oreja se desarrollará en el laboratorio de prototipado donde se ocupará la impresora 3D cuyo modelo es el BCN3D+ y el escáner 3D EVA.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General.

Analizar la influencia del aceite de linaza maleinizado (MLO) en la reología del polímero ácido poliláctico (PLA) para aplicaciones de impresión 3D.

1.3.2 Objetivos Específicos.

- Determinar el Índice de fluidez (MFI), del PLA y la mezcla PLA/MLO.
- Evaluar la viscosidad del PLA y la mezcla PLA/MLO.
- Establecer el torque máximo y el tiempo de degradación del PLA y la mezcla PLA/MLO.
- Aplicar la mezcla PLA/MLO a la impresión 3D.

1.4 Marco Teórico Referencial.

1.4.1 Materiales Poliméricos

Los polímeros son macromoléculas de origen natural, químico o sintético [19] que se forman a partir de la combinación de moléculas conocidas como monómeros que se repiten a lo largo de una cadena polimérica y están unidas por enlaces covalentes [20]. Los materiales compuestos de polímeros se los conoce como plásticos, para mejorar sus propiedades se utiliza fibras, rellenos y pigmentos por lo que pueden remplazar algunos metales y vidrios por tener la característica de ser transparentes en su estado natural. [16, 19].

Los plásticos hoy en día tienen un gran uso en el ámbito industrial, médico y ornamental, por ser materiales resistentes a la corrosión, ligeros, de baja resistencia y rigidez, en la actualidad existen materiales poliméricos que son capaces de resistir hasta 350°C estos son las nadimidias [19, 21]

1.4.2 Polímeros Biodegradable

En los últimos 20 años ha sido un desafío para la ciencia, el uso de materiales biodegradables principalmente los plásticos, debido que los polímeros cuya materia prima son los combustibles fósiles, generan una gran preocupación al medio ambiente por el efecto negativo que originan y la disminución de sus reservas. [22] Por lo que los polímeros biodegradables son una significativa opción para el desarrollo sostenible debido al mínimo impacto ambiental que provocan al momento de degradarse, estos materiales ecológicos tienen una gran expansión en el mercado ya que cada año aumenta su consumo alrededor del 10 – 20% mundialmente [22, 23]. Debido a estas razones los plásticos biodegradables son temas de ardua investigación. Los polímeros biodegradables se pueden clasificar en agropolímeros (proteína, quitina, almidón) y poliésteres biodegradables (polihidroxicanato, ácido poliláctico) también conocidos como biopoliésteres [22, 24]. El tiempo de degradación de estos polímeros dependerá de la estructura molecular que estén conformados, por ejemplo los biopolímeros como la lignina tardan años en descomponerse, en cambio los que son a base de proteínas y los polisacáridos se degradan en cuestión de horas o días, esta es una de las principales características que diferencian estos biopolímeros a los polímeros biodegradables sintéticos ya que como el caso del polietileno en ocasiones se lo considera inactivo a la biodegradación [22, 23, 25, 26]

Biodegradación es la degradación de un material orgánico causado por la actividad biológica conocida como degradación biótica, donde actúan principalmente microorganismos con acción enzimática, cuyos productos finales son C_2 , nueva biomasa y agua (en presencia de oxígeno, es decir en condiciones aeróbicas) o metano (en ausencia de oxígeno, en condiciones anaeróbicas), este concepto de biodegradación se basa a la norma ASTM D-5488-94d y la norma Europea EN 13432. [22].

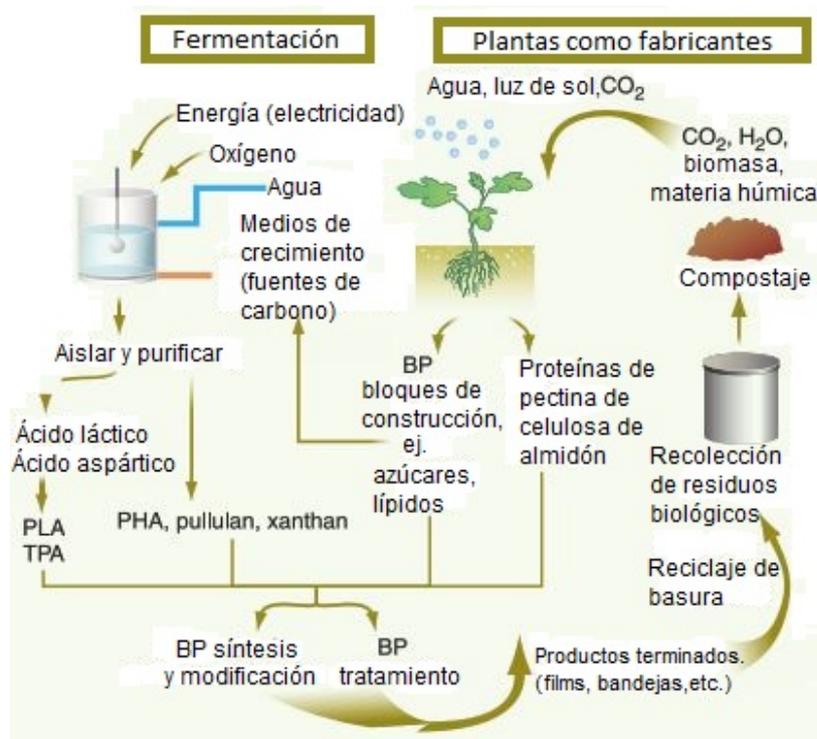


Figura 1.1 – *Proceso de producción de agropolímeros. Adaptado de : [26].*

1.4.2.1 Clasificación de los polímeros biodegradables

No es tarea sencilla clasificar los polímeros biodegradables, debido a que puede haber varios criterios para hacerlo como ordenarlos por su composición química, método de sintetización, método para procesarlos, importancia económica, aplicación, etc. Cada una de estas clasificaciones nos aporta de valiosa información. [24].

De acuerdo que en la actualidad los polímeros biodegradables se los distingue por su origen, su clasificación se la hace en dos grupos: polímeros naturales, aquellos que provienen a partir de recursos naturales y los polímeros sintéticos, cuya materia prima se deriva del petróleo. En la tabla 1.1 se muestra los biopolímeros de origen natural, y en la tabla 1.2 se aprecia la clasificación de los polímeros sintéticos.

Tabla 1.1 – Clasificación de los polímeros biodegradables de origen natural. **Fuente:** [24].

Grupo	Denominación	Ejemplos
1	Polisacáridos	Almidón, celulosa, lignina, quitina
2	Proteínas	Caseína, gluten de trigo, seda y lana
3	Lípidos	Aceites Vegetales, incluyendo aceite de ricino y grasas animales
4	Poliésteres producidos por microorganismos o por plantas	polihidroxialcanoatos, poli-3-hidroxitirato
5	Poliésteres sintetizados a partir de monómeros bio-derivados	Ácido Poliláctico
6	Polímeros diversos	Caucho natural, compuestos

Tabla 1.2 – Clasificación de los polímeros biodegradables sintéticos. **Fuente:** [24].

Grupo	Denominación	Ejemplos
1	Poliésteres alifáticos	Ácido poliglicólico, succinato de polibutileno, policaprolactona
2	Poliésteres aromáticos	Succinato de polibutileno) tereftalato
3	Alcoholes polivinílicos	N/A
4	Poliiolefinas modificadas	Polietileno o Polipropileno con agentes específicos sensibles a las temperaturas o la luz

1.4.3 Ácido Poliláctico (PLA).

El PLA fue descubierto a principios de 1800 por Pelouze cuando condensó ácido láctico a través de un proceso de destilación de agua para formar un PLA de bajo peso molecular, este proceso se lo conoce como policondensación temprana del ácido poliláctico. La lactida es un producto intermedio para la transformación a PLA de alto peso molecular. [27] Para la producción de PLA se utiliza el monómero ácido láctico (químicamente: ácido 2-hidroxi-propanoico, LA), que se puede obtener a partir de la fermentación de dextrosa por bacterias, la dextrosa se deriva del almidón vegetal como el maíz, trigo, caña de azúcar y remolacha. [1, 27]

El PLA es un poliéster alifático lineal termoplástico, cuya polimerización se realiza por medio de la apertura del anillo L-Lactida, que se genera por la fermentación microbiana de recursos 100% renovables. [28] EL PLA al ser un polímero biocompatible y biodegradable es ideal para la fabricación de material quirúrgico, fármacos, envases de alimentos al no ser tóxico y no causar

reacciones perjudiciales al ser humano, por estos motivos en los últimos años se han realizado varias publicaciones e inventos a nivel mundial como se puede apreciar en las figuras 1.2 y 1.3. [27,28]

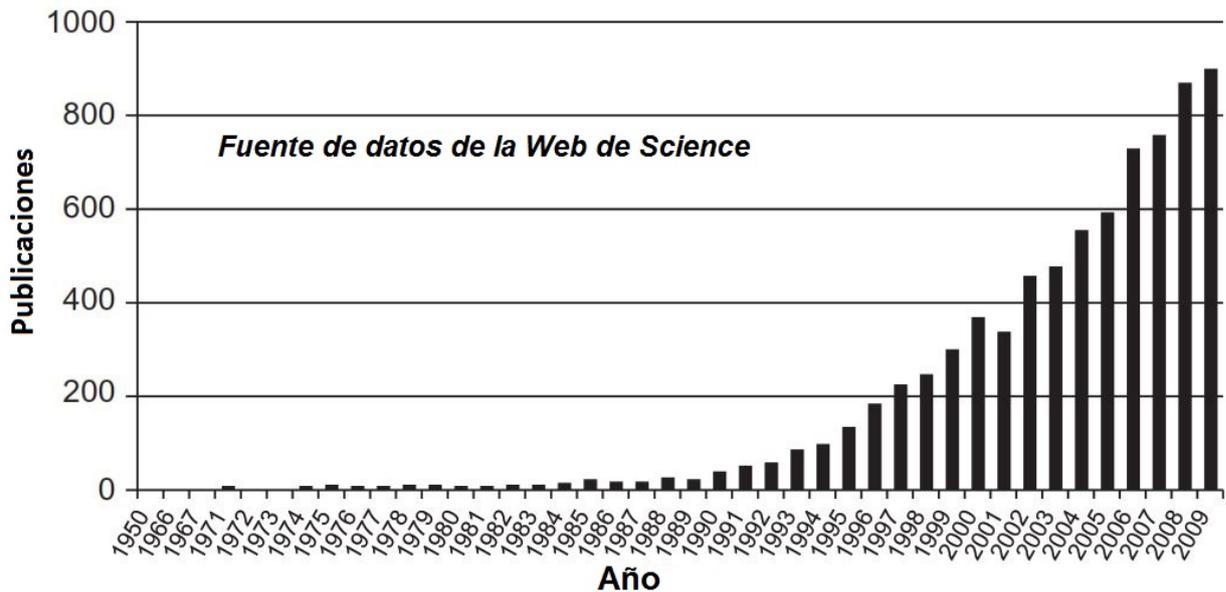


Figura 1.2 – Publicaciones Científicas acerca del PLA 1950-2009. Adaptado de : [27].

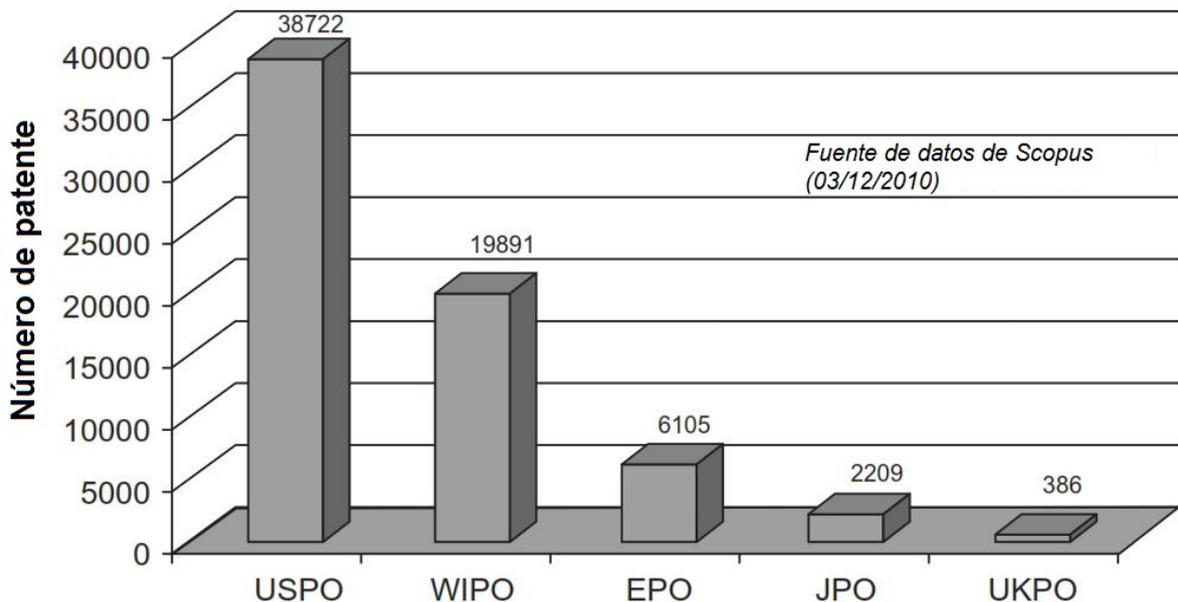


Figura 1.3 – Número de patentes publicadas acerca del PLA de acuerdo con la base de datos Scopus. (USPO= Oficina de patentes de Estados Unidos, WIPO= Organización Mundial de la Propiedad Intelectual, EPO= Oficina de patentes de Europa, JPO= Oficina de Patentes Japonesa, UKPO= Oficina de Patentes del Reino Unido.). Adaptado de: [27].

1.4.3.1 Aplicaciones.

En la actualidad la empresa líder en la producción de PLA es NatureWorks, empresa estadounidense, creada en el año de 1997, genera alrededor de 140.000 Tm por año de PLA, que se lo emplea

como materia prima para la elaboración de envases biodegradables, contenedores, ropa, fibras, y se lo conoce con el nombre comercial *IngeoTM*. El principal productor de PLA para la industria biomédica y farmacéutica es la empresa PURAC, [1, 27]

Las aplicaciones se agrupan en tres categorías: Domésticas, Ingeniería, Biomedicina.

- **Aplicaciones Domésticas.**

Gran parte del PLA producido de todo el mundo se lo emplea para aplicaciones de uso doméstico como ropa, botellas, tazas, servicio de alimentos [27]. En la tabla 1.3 se expone algunas aplicaciones del PLA en el ámbito doméstico.

Tabla 1.3 – Aplicaciones Domésticas del PLA Fuente: [1, 27, 28].

Aplicación	Fabricante / Uso	Descripción.
Ropa	Mill Direct Apparel (Chaquetas, gorras, camisetetas polos), Codiceasbarre (camisas) Gattinoni (Vestidos de Novia	La fibra de PLA se usa para la confección de prendas de vestir, por tener excelentes propiedades de absorción y por tener poca humedad y olor, además es hipoalergénica es decir no produce irritación de la piel.
Botellas	Shiseido-Urara (botellas de shampoo), Polenghi LAS (botellas de jugo de limón), Sant'Anna (Botellas de agua mineral	La mayoría de PLA es adecuado para aplicaciones que están sometidas a temperatura ambiente o ligeramente encima de ella, por la razón que las botellas de PLA tienden a deformarse a temperaturas de 50-60°C, que es la temperatura de transición vítrea (Tg) del PLA, Un producto de PLA es vidrioso y rígido a temperatura ambiente, por lo que se vuelve gradualmente gomoso a temperatura de transición vítrea (Tg). Las botellas de PLA tienen excelente brillo, transparencia y claridad, igual que el tereftalato de polietileno (PET). El PLA también tiene propiedades excepcionales de barrera de sabor y aroma.

Vasos y Vajilla de comida desechable	Fabri-Kal (vasos de bebidas frías y tapas), Coca-Cola (revestimientos de los vasos desechables), Avianca (Vaso de bebidas frías en los vuelos)	Esta es una de las principales aplicaciones del PLA, para la reducción del volumen de productos de servicio de alimentación desechable que van directamente a los basureros, el PLA tiene excelente brillo, claridad, imprimibilidad y rigidez, tiene buenas propiedades de barrera contra grasa, aceite y se puede emplear métodos de producción de altas tecnologías como inyección, moldeo y termoformado.
Envasado de alimentos	Lindar (contenedores termoformados), InnoWare Plastics (envases termoformados) Carrefour Belgica (bolsas de supermercado)	Por la facilidad de imprimir y por ser transparente y brillante el PLA es idóneo para envases de yogurt, recipientes de sándwich y bandejas de alimentos frescos para frutas, pastas quesos. EL PLA para estas aplicaciones debe tener una buena barrera de sabor y aroma superior a los 47°C y una buena resistencia a la mayoría de las grasas y aceites, por el contacto con producto alimenticios.
Films (Películas Planas)	Frito-Lay (Fundas de papas fritas), Walmart (embalaje de ensaladas), Naturally Iowa (etiquetas de manga retráctil)	Las películas de PLA están hechas para productos de panadería, confitería, ensaladas, embalajes de rendimiento de multicapa. El grosor de las películas afecta a la velocidad de degradación
Juguetes para Niños	Kik&Boo (Peluches rellenos de fibras de PLA)	El PLA se puede usar para hacer juguetes rígidos y blandos para niños, y tienen la ventaja de ser lavables e higiénicos y lo mejor que no son tóxicos hacia los niños.

- **Aplicaciones en la Ingeniería.**

El PLA es adecuado para aplicaciones de ingeniería típicas donde se debe tener en cuenta el impacto ambiental que generan después de su vida útil. La rigidez del PLA puede asegurar buenas propiedades mecánicas durante aplicaciones específicas, por lo que ciertas piezas de ingeniería que son esenciales el uso de PLA es limitado. [27, 29]. En la tabla 1.4 se presentan algunas aplicaciones principales del PLA en el ámbito de la ingeniería.

Tabla 1.4 – *Aplicaciones Principales de Ingeniería del PLA.* Fuente: [27].

Aplicación	Fabricante / Uso	Descripción.
Materiales de Ingeniería	Singoshu (Lactboard, sistemas de drenado)	Los materiales de drenaje se los usan en las tierras donde se van a construir, el uso de este tipo de material trata de reducir o eliminar la presión hidrostática al tiempo que mejora la estabilidad de los materiales que se encuentra encerrados, el PLA es ideal para este tipo de trabajos debido a que se puede trabajar de forma sencilla en suelos blandos con suficiente permeabilidad y resistente a la tracción.
Automóvil	Toyota (Alfombra y cubierta del Toyota Prius)	Al momento que se desecha un automóvil el porcentaje de plástico reciclado puede ser tan bajo como el 20%, esto significa un gran volumen de plástico desechado que genera contaminación hacia el medio ambiente. El PLA es ideal para fabricar partes que pueden ser recicladas como las alfombrillas y cojines, la rigidez del PLA es una ventaja para aplicaciones de cubierta externa.
Materiales de construcción	LG Hausys (suelos laminados y fondos de pantalla) Saint Maclou (alfombras)	La mayoría de los productos de PLA en la industria de la construcción están relacionados con el piso. Estos productos son alfombras, materiales de pisos laminados y fondos de pantalla. El PLA en esta área tiene como objetivo la sustitución del PVC. La mayoría de los materiales hechos de PLA pueden tener una larga vida útil, si se lo mantienen con las indicaciones adecuadas.

Eléctrico y electrónica	Fujikura (revestimiento de cables eléctricos), Renesas (carcasas de computadoras)	El uso de PLA en la industria eléctrica aún se encuentra en etapa de desarrollo. El PLA se puede usar como agente de recubrimiento para cables conductores. También se puede formar fácilmente en una carcasa rígida para aplicaciones de enchufes, PLA tiene propiedades eléctricas igualmente buenas que otros polímeros de productos básicos utilizados en las industrias eléctrica y electrónica.
-------------------------	---	---

- **Aplicación en la Biomedicina**

En un principio el PLA se desarrolló para aplicaciones biomédicas, en la actualidad se sigue en el proceso de investigación en este campo biomédico, principalmente para la elaboración de prototipos o andamios de tres dimensiones empleados para el crecimiento de celular, luego sirvan como implantes de cirugía. Otro uso es como envases de medicamentos que contienen agentes activos de liberación controlada para tratamientos de largo plazo, donde se lo incluye al cáncer. [24, 27]. En la tabla 1.5 se detalla las aplicaciones biomédicas que en la actualidad se le da al PLA.

Tabla 1.5 – Aplicaciones Biomédicas del PLA Fuente: [1, 27].

Aplicación	Fabricante / Uso	Descripción.
Implantes quirúrgicos	Zimmer (Bio-statak hilo de sutura y clavo para huesos), Ethicon (Hilo de sutura Vicryl y Malla Vicryl)	El PLA y su copolímero PLGA (polilactida-co-glicólido) que son compatibles con el tejido vivo. PLA y PLGA se utilizan para fabricar tornillos, alfileres, andamios, etc., para proporcionar una estructura temporal para el crecimiento del tejido, eventualmente se descompone después de un cierto período. El objetivo de copolimerizar con comonomero de glicólido es controlar la velocidad de degradación a través de la modificación de la cristalización. La cirugía ortopédica a menudo usa PLA y copolímeros para fabricar huesos y articulaciones artificiales. El PLA se ha usado para hacer suturas quirúrgicas durante décadas.
Envases de medicamentos	AstrasZeneca UK Limited (Zoladex, un tratamiento hormonal inyectable para hombres con ciertos tipos de cáncer de próstata), Janssen Pharmaceuticals (Risperdal Consta, para el tratamiento de la esquizofrenia y para el tratamiento a largo plazo del trastorno bipolar)	Gran parte de los envases de fármacos de PLA en el mercado están disponibles en forma de copolímero, esto se debe al hecho de que el PLA de alta pureza posee una alta cristalinidad y tarda más tiempo en degradarse mientras libera fármacos activos. El PLA y PLGA se usa para el tratamiento del cáncer y los fibromas. El PLGA (polilactida-co-glicolida) se puede utilizar en forma de implantes y geles para el tratamiento del cáncer de próstata y de mama

1.4.3.2 Características Mecánicas.

Las propiedades mecánicas del PLA comercial pueden variar, desde materiales suaves y elásticos hasta materiales rígidos y de alta resistencia, esto variara de acuerdo con los diferentes parámetros que se debe considerar como cristalinidad, estructura que está compuesto el polímero, el peso molecular y las diferentes formulaciones que puede tener el PLA virgen con otros elementos (mezclas, plastificantes, composites. etc) [1, 30]. En la tabla 1.6 se muestran las propiedades mecánicas del PLA

Tabla 1.6 – Propiedades Mecánicas del PLA. Fuente: [27].

Propiedades	Valor	Norma ASTM
Resistencia a la tracción	53 MPa (7700 psi)	D882
Límite elástico	60 MPa (8700 psi)	D882
Módulo de Young	3.5 GPa (0.24 kpsi)	D882
Elongación de rotura	6%	D882
Resistencia al impacto (Ensayo de Izod)	12.81 J/m (0.24 Ib.ft/in)	D256
Módulo de flexión	2.85 GPa (413 kpsi)	D790
Resistencia a la flexión	44 MPa (6400 psi)	D790

El PLA originalmente es un material quebradizo, debido a que posee una baja resistencia al impacto y elongación de rotura, similar al poliestireno (PS) que es relativamente frágil, pero también se lo puede comparar con el tereftalato de polietileno (PET), debido a que la resistencia y módulo a la tracción se ha semejan. En la tabla 1.7 se muestra la comparación de las propiedades mecánicas entre PLA con PS y PET.

La resistencia que posee el PLA limita su uso en aplicaciones que necesitan deformación plástica a niveles de tensión más altos. Por lo que en la actualidad se ha investigado nuevos métodos para modificar sus propiedades mecánicas especialmente su dureza. [27, 29, 30]

Tabla 1.7 – Comparación de las propiedades mecánicas del PLA con el PS y PET. Fuente: [27].

Material	Resistencia a la Tracción (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Elongación de rotura(%)	Resistencia al Impacto (ensayo de Izod) (J/m)
PLA	59	3.8	4-7	26
PS	45	3.2	3	21
PET	57	2.8-41	300	59

1.4.4 Aceite de Linaza Maleinizado (MLO)

Los aceites vegetales son ésteres formados por glicerina y diferentes ácidos grasos que contienen de 8 a 24 átomos de carbono y entre 0 y 7 dobles enlaces de carbono-carbono, dependiendo del tipo y las condiciones climáticas de cultivo. [31]. En la tabla 1.8 se resumen los principales aceites vegetales

Tabla 1.8 – Producción de aceite vegetal a nivel mundial. Fuente: [31].

Aceite Vegetal	Producción Mundial (MMT)	Productor Principal
Castor	0.44	India
Maíz	2.02	US
Linaza	0.63	Europa
Oliva	2.81	Europa
Palma	28.13	Malasia
Soja	31.88	US
Colza	13.05	Europa
Girasol	9.49	N/A
Canola	15.29	Europa
Semilla de algodón	3.92	N/A
Maní	4.81	N/A

MMT= Millones de toneladas métricas.

La mayoría de los aceites vegetales requieren modificaciones antes del uso como monómeros para la síntesis de polímeros, debido que sus aplicaciones tienden a ser limitadas, se pueden mejorar sus propiedades mediante la modificación química de los sitios reactivos que se encuentran naturalmente en los aceites vegetales o también conocidos como triglicéridos (por ejemplo, grupos éster y dobles enlaces carbono-carbono), abriendo rutas de síntesis similares a las que se utilizan para los polímeros petroquímicos. [31, 32].

En los últimos años varios aceites vegetales han sido modificados (epoxidados, maleinizados, arilados, hidroxilados, etc.), se los utiliza como plastificantes renovables y contribuyen de manera positiva hacia el medio ambiente. [33]. Los aceites epoxidados y maleinizados son ampliamente utilizados en la industria del poli (cloruro de vinilo)-PVC, que se lo emplea como plastificante secundario con efectos adicionales de estabilización térmica sobre el PVC. [31]

Los aceites vegetales maleinizados, son aquellos que reaccionan químicamente con el anhídrido maleico en pequeñas cantidades a temperaturas de 200°C. Para eliminar el exceso de acidez del aceite se utiliza la esterificación que se produce al emplear polialcohol en la reacción. Un aceite vegetal maleinado tiene buenas propiedades secantes. [34].

El aceite de linaza maleinado (MLO) es un plastificante natural que se prepara industrialmente a partir del aceite de linaza, que se extrae de las semillas oleaginosas de lino (*Linum usitatissimum* L.), una planta ampliamente cultivada en Europa. El aceite de Lizana contiene alrededor de 9-11% de ácido graso saturado y 75-90% de ácidos grasos insaturados. El contenido de ácido graso insaturado da como resultado uno de los niveles de insaturación más altos entre los aceites vegetales más comunes. [35].

El MLO al reaccionar con el anhídrido maleico, proporciona múltiples funcionalidades como reaccionar con grupos hidroxilos, por lo que lo hace altamente competitivo con el resto de los aceites maleinizados que se encuentran en el mercado. Pequeñas cantidades de MLO actúan como plastificante sostenible para los materiales basados en PLA, permitiendo el movimiento de la cadena polimérica por su efecto de lubricación, de esta manera mejora sus condiciones de procesamiento, estabilidad térmica y ductilidad. [13,33,35]

Una mezcla de 20 phr MLO con PLA, hace que el PLA aumente su porcentaje de elongación de rotura a un 100%, también produce una disminución de 6°C en la temperatura de transición vítrea (T_g). El MLO también se lo emplea como un compatibilizador, para mezclas inmiscibles como la combinación de PLA con el almidón termoplástico (TPS). [13].

1.4.5 Reología de los Polímeros.

El concepto de Reología lo invento el profesor Bingham Lafayette, que representa “*El estudio de la deformación y el comportamiento de flujo de la materia.*” [17]. Por lo que la reología es una propiedad importante de un polímero en estado líquido o semisólido, debido que se estudia la deformación que tiene el flujo al momento que se le aplica una fuerza. [3,36,37]. La fuerza aplicada a los fluidos ideales los hará fluir y la energía utilizada se dispersara dentro del fluido en forma de calor, por lo que la energía no se recupera una vez que finalice el esfuerzo forzado [36].

La reología se emplea como método de análisis y herramienta de control de calidad de un polímero, por la variedad de técnicas que se han desarrollado para lograr obtener las mediciones de los parámetros reológicos. [3,37]. El método clásico de control de calidad de un polímero es el “Índice de fluidez”, que es la fusión equivalente a la medición de viscosidad de un polímero en estado fundido. Los valores reológicos son importantes al momento de procesar un polímero, debido que con ellos se puede fijar los patrones de flujo como temperatura, velocidad, presión, a lo largo de un proceso de transformación y de esta manera aumentar la productividad, mientras se minimizan los problemas de producción. [37,38].

1.4.6 Índice de Fluidez.

Índice de fluidez o también conocido como MFI por sus siglas en inglés (Melt Flow Indexer) [39], es una prueba reológica que se usa a menudo en la industria para caracterizar y conocer la calidad de un polímero en estado fundido, se lo emplea por ser un medio simple y rápido, el equipo que se utiliza para esta prueba es una extrusora tipo pistón. [37,40], también se usa un dado, que está diseñado bajo los criterios de una norma, que son: temperatura, carga y posición del pistón que se encuentra dentro de un cilindro que está en función del tiempo, como se aprecia en la figura 1.4. El MFI ayuda a conocer la uniformidad de la razón de flujo del material fundido y de esta manera distinguir los diferentes grados de un polímero. [39]

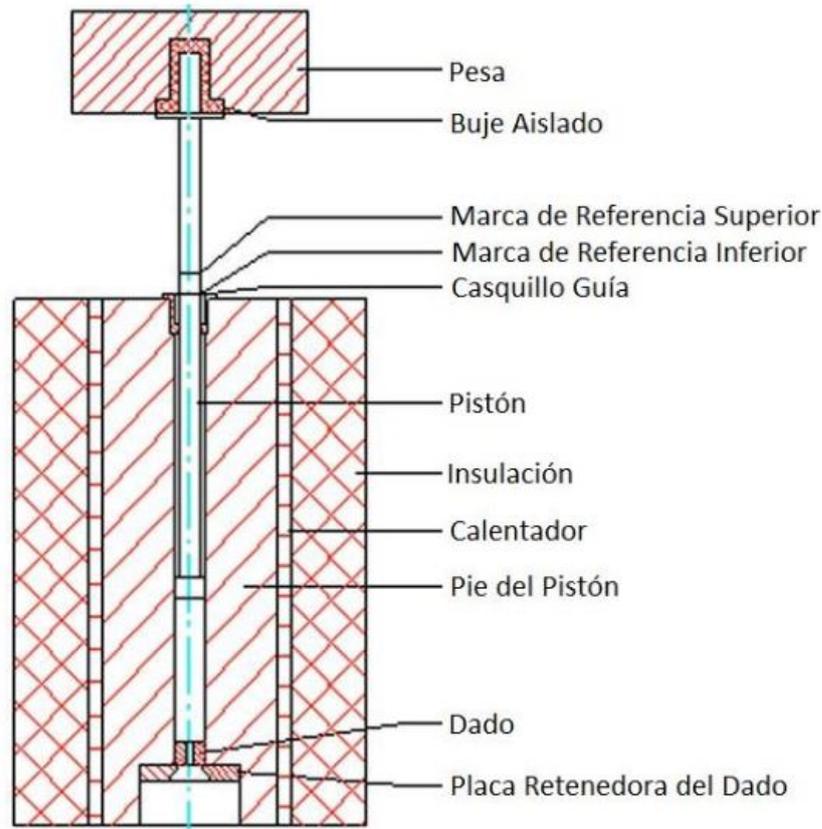


Figura 1.4 – Esquema de la Norma ASTM D-1238. . Fuente: [39].

El procedimiento estándar para conocer la velocidad de flujo de los termoplásticos, usando una extrusora de pistón se describe en la prueba ASTM D1238. Ésta prueba consiste que una cantidad determinada de polímero se calienta en el interior del barril y en la parte inferior se encuentra la boquilla que contiene el dado con un orificio capilar. El polímero fundido es extruido a partir de un pistón accionado por un determinado peso, a medida que va fluyendo a través del dado capilar el polímero fundido es cizallado, en determinadas porciones, esto dependerá del tiempo fijado para cada corte. El peso del polímero extruido en gramos sirve para determinar el índice de fluidez gravimétrico a razón de g/10 min, empleando la ecuación 1. [37, 39, 40]

$$MFR(T, w) = \frac{m \cdot 600s}{t} \quad (1.1)$$

Donde MFR es el melt flow rate (índice de fluidez), T es la temperatura de prueba, w es el peso empleado en la prueba, m es el peso de la muestra en gramos (g) y t son los intervalos de corte de cada muestra.

El índice de fluidez de un polímero fundido, que es extruido a través de un dado capilar es inversamente proporcional a su viscosidad en estado fundido y al peso molecular, donde se debe tener en cuenta una carga y temperatura constante. [39].

1.4.7 Viscosidad.

La viscosidad de un fluido es una medida de resistencia a la deformación gradual, cuando se lo somete a un esfuerzo cortante. El esfuerzo cortante provoca que el fluido se oponga al movimiento relativo entre dos superficies del fluido que se mueven a diferentes velocidades. Por lo tanto, a mayor fricción más grande es la fuerza que se necesita para originar el movimiento que se lo conoce como cizallamiento. [17]

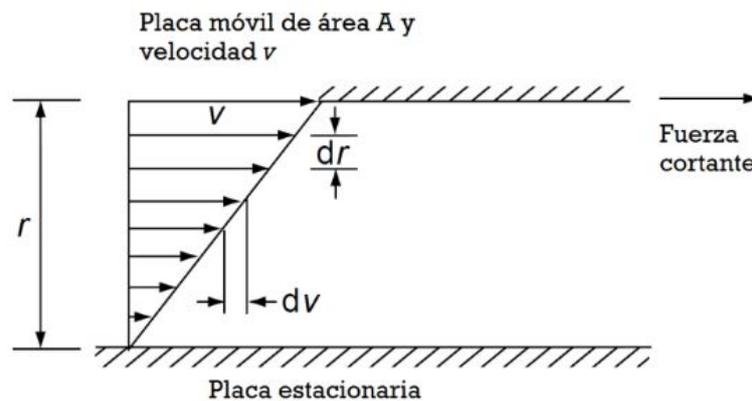


Figura 1.5 – Esquema de la distribución de velocidad de un líquido en dos placas paralelas . Fuente: [39].

El gradiente de velocidad entre las dos placas es dv/dr . Este de gradiente de velocidad se lo conoce como esfuerzo cortante.

$$\gamma = \frac{dv}{dr} \quad (1.2)$$

Un líquido es ideal cuando el esfuerzo de deformación es también lineal y directamente proporcional al esfuerzo cortante, para que esto suceda se debe mantener una temperatura constante.

$$\tau = \eta \left(\frac{dv}{dr} \right) = \eta \gamma \quad \text{ó} \quad \eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (1.3)$$

η es el coeficiente de viscosidad o la fricción interna del líquido.

La viscosidad juega un papel muy importante al momento de procesar un polímero, porque es una característica reológica que depende de la temperatura y el esfuerzo de corte. Por lo tanto, a altas velocidades de cizallamiento las moléculas del polímero se orientan y la cantidad de cadenas poliméricas que se encuentra enredadas entre si disminuyen. Estos fenómenos ayudan a las cadenas del polímero a fluir fácilmente. La viscosidad también disminuye a elevadas temperaturas, por la razón que aumenta la energía cinética de las moléculas del polímero. [38, 40]

Los polímero en estado fundido no se comporta como un líquido ideal, por lo que se los conoce como fluidos No-Newtonianos. [39]

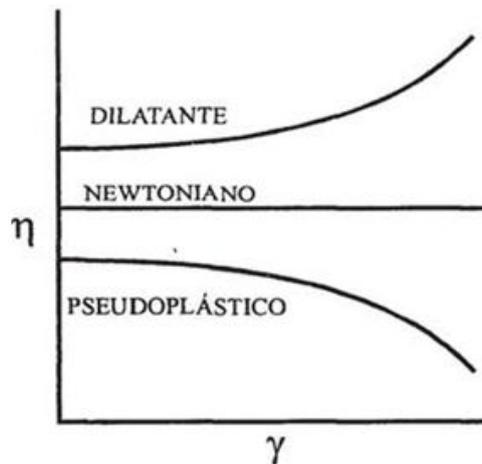


Figura 1.6 – *Curvas de flujo para distintos tipos de fluidos* . Fuente: [17].

1.4.8 Fluidos No-Newtonianos.

Los fluidos no-newtonianos, no muestra una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla, este comportamiento es característico de materiales compuestos como el caso de los polímeros en estado fundido, debido a que la viscosidad no es constante. [36] La viscosidad de un fluido no newtoniano varía con el gradiente de velocidad que se le aplica, en otros términos el fluido se deforma en la dirección que se le aplique una fuerza, como efecto a este fenómeno la viscosidad de un fluido no newtoniano no tiene un valor definido y constante. [3] Existen una variedad de fluidos no newtonianos como por ejemplo, los fluidos pseudoplásticos, dilatantes. En la figura 1.6 se puede apreciar la diferencia que existe entre los fluidos newtonianos y los fluidos mencionados.

1.4.8.1 Fluidos pseudoplásticos.

Los fluidos pseudoplásticos se vuelven más delgados cuando se aumenta la velocidad de corte (γ) y los elementos que conforman la estructura del fluido seguirán la dirección de la fuerza que se le aplique, esto sucede hasta que la viscosidad alcanza su límite de viscosidad. Para los fluidos pseudoplásticos la viscosidad no se ve afectada por la cantidad de tiempo que se le aplica el esfuerzo cortante debido a que son fluidos que no tienen memoria, es decir al momento que se les aplica una fuerza y su estructura se ve afectada, estos fluidos no recuperan su estructura inicial [36]. Gran parte de los polímeros fundidos y compuestos se comportan como fluidos pseudoplásticos. Las moléculas poliméricas tienden a pasar a una forma lineal y estar orientadas, esto ocurre a medida que aumenta el esfuerzo cortante, por esta razón una curva de flujo puede tener un comportamiento rectilíneo a altos valores de γ . Al inicio se aplica una velocidad de corte muy baja lo que produce la orientación preferencial de las moléculas, como consecuencia de esto el fluido tiene un comportamiento newtoniano en la parte inicial de la curva de flujo. [3] Como se observa en la figura 1.7

1.4.8.2 Fluidos dilatantes.

Los fluidos dilatantes son opuestos a los fluidos pseudoplásticos, es decir se vuelven más espesos cuando se agitan, en otros términos, la viscosidad aumenta de manera proporcional con el aumento de la velocidad de corte. Este tipo de fluidos son independientes del tiempo, con el que se les aplica el esfuerzo cortante, al igual que los fluidos pseudoplásticos no tienen memoria. [17,36]

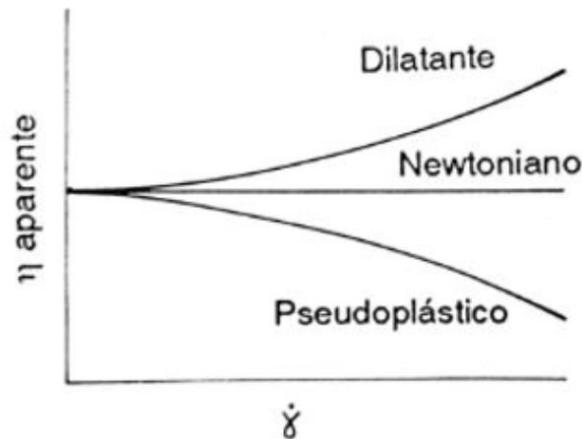


Figura 1.7 – Comportamiento de la viscosidad aparente de distintos tipos de fluidos, con relación a la velocidad de corte. Fuente: [3].

1.4.9 Modelos reológicos de Polímeros.

En la industria de los polímeros la viscosidad es fundamental para procesarlos, pero por cuestión de practica y simplicidad es muy difícil agilizar los cálculos ingenieriles, por el comportamiento que tiene la viscosidad de un fluido pseudoplásticos y dilatante, por esta razón se recurre a modelos empíricos. [3,17]

1.4.9.1 Modelo de viscosidad Cross-WLF

El modelo de viscosidad Cross-WLF utiliza 6 parámetros que considera los efectos de la velocidad de corte, la temperatura y la dependencia de la presión de la viscosidad. Este modelo describe el comportamiento newtoniano y el comportamiento de adelgazamiento por cizalladura, que sufre un fluido. [3,41]. La ecuación 1.4 describe el modelo de viscosidad Cross-WLF.

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^{1-n}} \quad (1.4)$$

Donde η es la viscosidad de masa fundida (Pa.s), η_0 es la deformación viscosa o el limite Newtoniano, en el que la viscosidad se aproxima a una constante a velocidades de cizalla muy bajas, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla ($1/s$), τ^* es la tensión critica de nivel en la transición al adelgazamiento de cizalla y n es el índice potencial en el régimen de velocidad de cizalla alta, este valor se lo

determina mediante un ajuste de curva. [3] La deformación viscosa (η_0) viene dada por la siguiente ecuación:

$$\eta_0 = D_1 \exp \left[-\frac{A_1(T - T^*)}{A_2 + (T - T^*)} \right] \quad (1.5)$$

Donde T es la temperatura (K), T^* es la temperatura de transición vítrea, determinada por curva de accesorios de tubería, p , es la presión (Pa) y D_1, A_1, A_2, D_3 , son coeficientes de ajuste de datos. [3]

La temperatura de transición vítrea viene dada por la ecuación:

$$T^* = D_2 + D_3 \cdot p \quad (1.6)$$

D_2 es un coeficiente de ajuste de datos [27].

El modelo de Cross-WLF muestra que a velocidades cortantes altas ($\dot{\gamma}$) la viscosidad (η) alcanza a estabilizarse, pero soporta considerables caídas de viscosidad entre velocidades cortantes de 0 a 1500, luego de este rango la viscosidad se estabiliza como se aprecia en la figura 1.8.

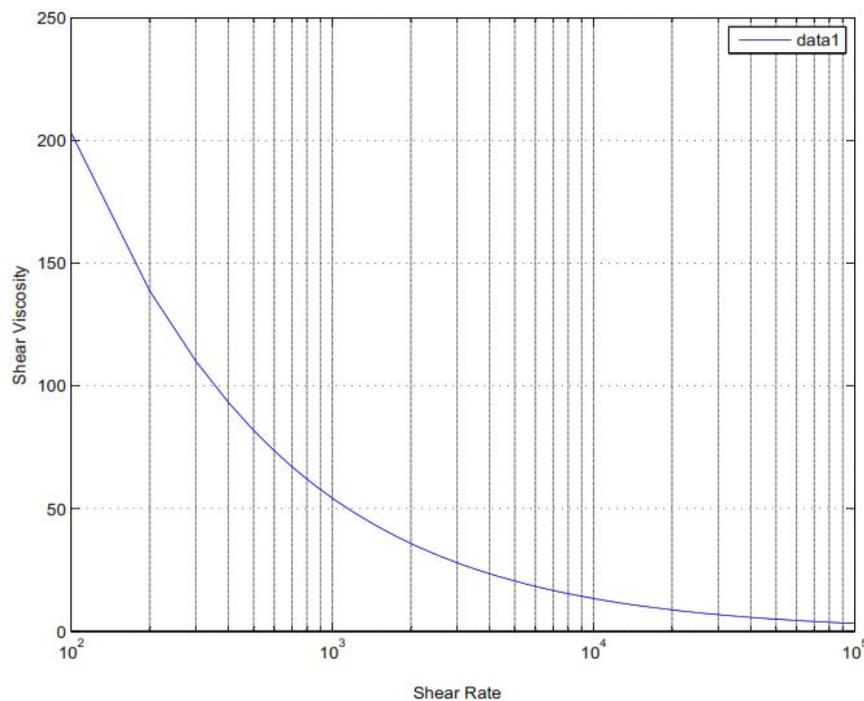


Figura 1.8 – Comportamiento de un polímero en estado fundido según el modelo de viscosidad Cross - WLF . Fuente: [3].

1.4.10 Torque de un Polímero.

Los materiales poliméricos muestran una amplia gama de comportamientos reológicos debido a sus diferentes características estructurales, que son el resultado de una organización diferente a micro y

nanoescala, este tipo de estructuras por lo general lo poseen los biopolímeros [38]. El torque de un polímero es importante para su procesamiento, principalmente en procesos de extrusión. [39]

El torque es una magnitud vectorial que se consigue al momento que se aplica una fuerza en un punto específico, y esta provoca un giro sobre el cuerpo que lo recibe. Esta magnitud es propia de elementos donde se aplica torsión o flexión. [16]

Para determinar el torque de un polímero se utilizan los reómetros de torsión, estos equipos diagnostican de manera rápida el comportamiento del flujo de las mezclas y compuestos que conforman un plástico, por lo que nos da una idea de cómo estos aditivos alteran el flujo del polímero analizado. Se lo emplea en la mayoría de laboratorio que investigan el procesamiento de polímeros. [42] Un reómetro de torque también se lo utiliza como una herramienta para evaluar la calidad de un polímero y de esta manera desarrollar nuevos productos. Básicamente un reómetro de torsión es un mezclador que utiliza rodillos de paletas como se observa en la figura 1.9. El reómetro obtiene el valor del torque, al momento que mide la fuerza de torsión necesaria para hacer girar los rodillos a una velocidad fija del motor en función del tiempo que dura la mezcla. [43]

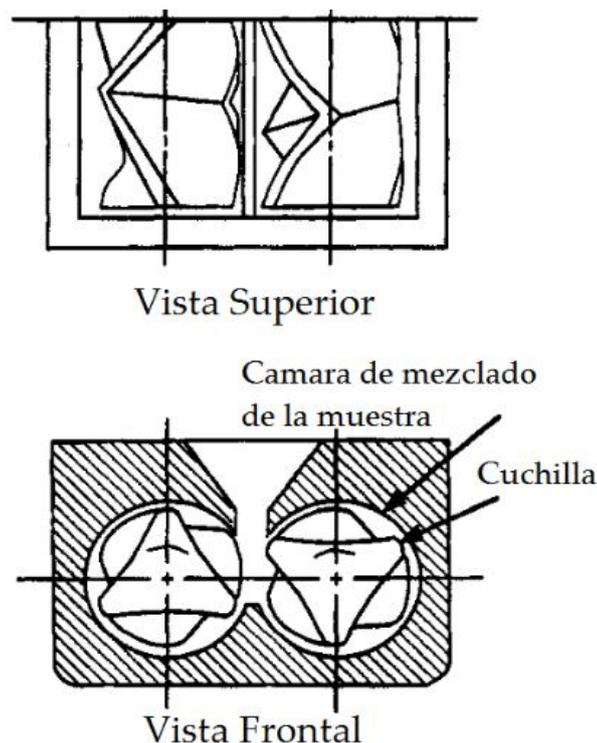


Figura 1.9 – Rodillos de paletas de un reómetro de torque Brabender mixing . Fuente: [39].

El torque producido por la resistencia de un material por la acción de corte que es sometido es un indicador indirecto del esfuerzo cortante y la velocidad del motor es un indicador indirecto de la velocidad de corte. Estos datos de torque y velocidad del motor se pueden convertir en esfuerzo de cizalla y velocidad de cizalla, dependerá de las correlaciones con lo que estén basados los instrumentos con los que se obtuvieron los datos [42, 43].

Con el esfuerzo de cizalla se puede obtener el comportamiento viscoelástico de un polímero

fundido. [37, 42]. En la figura 1.10 se muestra un reómetro de torque conocido como cono y placa.

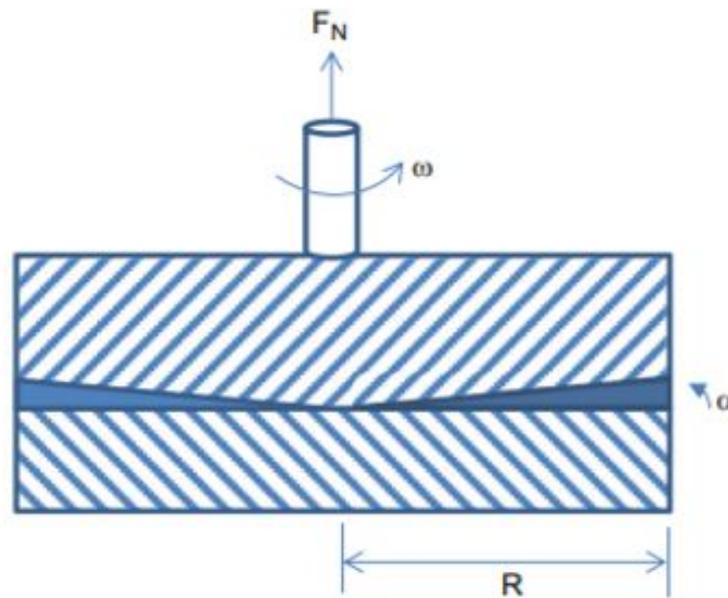


Figura 1.10 – Reómetro de torque Cono y Placa . Fuente: [17].

La velocidad angular y el torque determinan la velocidad de cizalla y el esfuerzo de cizalla, como se describe en las ecuaciones 1.7 y 1.8

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\alpha} \quad (1.7)$$

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (1.8)$$

Donde $\dot{\gamma}$ = velocidad de cizalla, ω = velocidad angular, α = Angulo del cono (Típicamente son menor de 5 grados), σ =esfuerzo de cizalla, M = torque, R = radio. Este tipo de reómetros de torque por lo general usan velocidades angulares que oscilan entre 10^{-2} y $5s^{-1}$. Si la velocidad angular supera este rango el flujo es inestable por lo que las ecuaciones 1.7 y 1.8, no se pueden emplear, debido que el flujo de corte, no se comporta de manera simple. [42, 43].

1.4.11 Degradación de los polímeros

La degradación o envejecimientos de los polímeros consiste en los cambios que experimentan estos materiales, en su estructura física y química, al interactuar con el medio y el ambiente donde se encuentran. [44] El envejecimiento de los polímeros puede ser de distintas formas: acelerada, artificial, física y química. [45]

1.4.11.1 Degradación de los Polímeros biodegradables.

Para diseñar y desarrollar nuevos polímeros biodegradables, la degradación es fundamental, por lo que se considera su estructura polimérica, modificación química/enzimática, mezclas y tratamiento mecánicos. Por lo general este tipo de polímeros se degradan con los factores ambientales, la ventaja que tiene esta clase de polímeros es que pueden ser reciclados y ser nueva materia prima química. [24]. En la figura 1.10 se describe los métodos que se degradan los polímeros biodegradables.

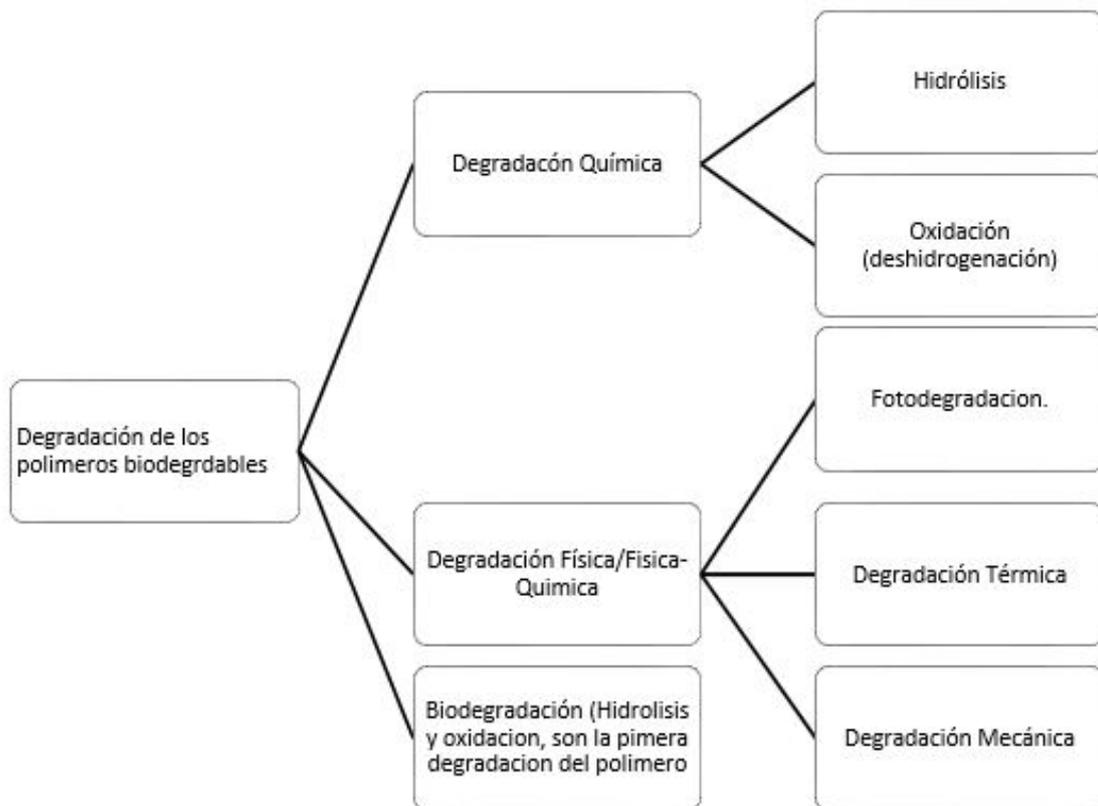


Figura 1.11 – *Degradación de los polímeros biodegradables* . Fuente: [24].

La mayoría de polímeros biodegradables cuya materia prima, son las proteínas y carbohidratos, se biodegradan por hidrolisis, debido que estos polímero son sensibles a la humedad. [24]

1.4.11.2 Degradación del PLA

Comprender la biodegradabilidad y biodegradación del PLA es crucial para a industria del plástico, con el fin de cumplir con las normativas ambientales. Además, que este polímero se lo está aplicado en el ámbito médico, por lo que la evaluación y control de su biodegradación es fundamental, en un cuerpo vivo. La de degradación del PLA se da por el fenómeno de la hidrolisis, lo que provoca que sus moléculas se vuelvan simples. La exposición prolongada del PLA a la humedad es necesaria para iniciar el proceso de hidrolisis. El peso molecular y la cristalización son factores importantes que se ven afectados cuando comienza el proceso de hidrolisis, por lo que se ha demostrado que el PLA semi-cristalino es más resístete a la degradación que un PLA amorfo. [24, 27, 46, 47]

Tabla 1.9 – *Tiempos de degradación de polímeros y copolímeros a base de ácido láctico.* . **Fuente:** [27].

Tipo	Tiempo de degradación (Meses)
Polilactida	6 - 12
Poliglicólido	>24
Polycaprolactone	>24
Poli (D, L-láctico-glicólico)	5 - 6
Poli (L-lactida-co-D, L-láctida)	12 - 16
Poli (D, L-lactida-co-caprolactona)	>24

1.4.11.3 Degradación térmica del PLA

Los materiales poliméricos se usan comúnmente por encima de la temperatura ambiente. El PLA debe tener una estabilidad térmica comparada con los polímeros que se usan tradicionalmente como el polipropileno (PP), de esta forma sustituirlos para una amplia gama de aplicaciones (Tabla 1.2). Los primeros estudios sobre la degradación térmica del PLA utilizaron un flujo de nitrógeno a una temperatura de 365°C, se observó que la degradación fue mayor y acelerada utilizando ese valor de temperatura, debido al exceso de aire libre que provoca una oxidación. Otro estudio en el año 2009 por Zhan. Comparo la resistencia del PLA a una llama de fuego, incorporando un retardante de fuego llamado SPDPM. El PLA sufre una simple degradación en una sola tapa donde la pérdida de masa inicial es del 5% y ocurre a 325°C y finalmente no queda ningún residuo de PLA al calentarlo a 500°C [27].

Tabla 1.10 – *Tiempos de degradación de polímeros y copolímeros a base de ácido láctico.* **Fuente:** [27].

Denominación	$T_5(^{\circ}C)$	$T_{50}(^{\circ}C)$	$T_{95}(^{\circ}C)$	$\Delta T_{5-95}(^{\circ}C)$	$T_p(^{\circ}C)$
PLA-V	331	358	374	43	362
PLA-I	325	356	374	49	359
PLA-IA	323	353	370	47	357
PLA-EI	325	357	374	49	358
PLA-EIA	324	352	369	45	356

PLA-V = materia prima sin procesar, PLA-I = proceso de inyección, PLA-IA = proceso de inyección/recocido, PLA-EI = proceso de extrusión/inyección, PLA-EIA = proceso de extrusión/inyección/recocido.

El PLA en los últimos años ha tenido un gran uso médico e industrial, pero se ha visto limitado, por la falta de información bibliográfica acerca de su degradación y el comportamiento que tiene en el interior del cuerpo humano. [27, 46, 47]

1.4.11.4 Conclusión.

Los polímeros biodegradables son los materiales del futuro, para reemplazar a los polímeros convencionales que se derivan de fuentes no renovables como el petróleo, y de esta manera reducir el impacto ambiental que generan al momento de descomponerse. El PLA por tener aceptables características de biodegradabilidad y biocompatibilidad, es empelado en amplias aplicaciones. Mediante la manipulación de las propiedades del PLA como la cristalinidad y la copolimerización con otros monómeros, es factible influir en su tiempo de degradación, en pocas palabras el proceso de degradación del PLA empieza con la hidrolisis y luego por la intervención de microorganismo que afectan su estructura, de esta manera provocan que los polímeros biodegradables cuya materia prima se derivan de proteínas y carbohidratos se transformen en sustancias inofensivas. El PLA poseen una temperatura de reblandecimiento muy baja, por lo que limita su uso a temperaturas elevadas, por lo que es necesario mezclarlo con otros elementos para mejorar sus propiedades. La exposición prolongada a los rayos UV y a la irradiación térmica causa una degradación severa al PLA. Para manipular las propiedades del PLA se debe entender su degradación y estabilidad, por lo que se recomienda mezclarlo con otros aditivos naturales como por ejemplo el MLO.

1.4.12 Impresión 3D.

La técnica o fabricación aditiva, conocida como impresión 3D, está revolucionando la industria, creando nuevas oportunidades en el diseño y generando nuevas rutas de fabricación para diversos productos. En los últimos años, la impresión 3D desempeña un papel estratégico en el futuro de la fabricación tanto de productos de consumo como artículos de gran importancia usados en la medicina. Las impresoras 3D se instalan en hogares, aulas y en lugares destinados para la producción, por ser considera como fabricación de alta tecnología, como las industrias biomédicas y aeroespaciales. [1, 48, 49].

Las técnicas de fabricación convencionales son conocidas como sustractivas, que consisten en mecanizar un bloque sólido para obtener la pieza que se necesita. Por el contrario, la impresión 3D es un término genérico que describe varios métodos de construcción de objetos en una forma de capa por capa (de ahí el termino “ técnica aditiva”). Para fabricar una pieza por cualquier técnica aditiva se debe emplear un paquete de software de diseño asistido por un computador (CAD), que luego se exporta como un archivo a ser impreso. El archivo exportado divide el elemento 3D en una serie de capa, luego el objeto se imprime capa por capa. [48]

Existen varias técnicas aditivas disponibles que se pueden clasificar según su materia prima. Estás son: 1. A base de polvo. 2. A base de líquidos y 3. A base de sólidos. Algunos ejemplos de técnicas basadas en polvo incluyen la fusión selectiva con láser (SLM), la sinterización selectiva con láser (SLS) y la fusión con haz de electrones. Las técnicas donde se utiliza líquidos incluyen los equipos de estereolitografía (SLA), mientras que las técnicas basadas en solidos incluyen la fabricación de objetos laminados (LOM) y el modelado de deposición fundida (FDM). [49]

1.4.12.1 Moldeo de deposición fundida

La técnica aditiva por moldeo de deposición fundida (FDM) es catalogada como las más usadas de todas, por el costo de producción. En la FDM el material se encuentra en forma de filamento este se extruye desde una boquilla que se encuentra caliente esto dependerá del material que se vaya a emplear. El proceso comienza con un archivo CAD donde se detalla el diseño de la pieza a imprimir, luego se divide en capas el objeto, generando un formato que contiene un código G que es exportado al cabezal de la impresora, donde se indica los parámetros de impresión como, por ejemplo: velocidad de impresión, temperatura del nozzle o boquilla, temperatura de la plataforma y el espesor de entre capas. [2, 48, 49]. En la figura 1.12 se presenta un esquema de a técnica aditiva FDM

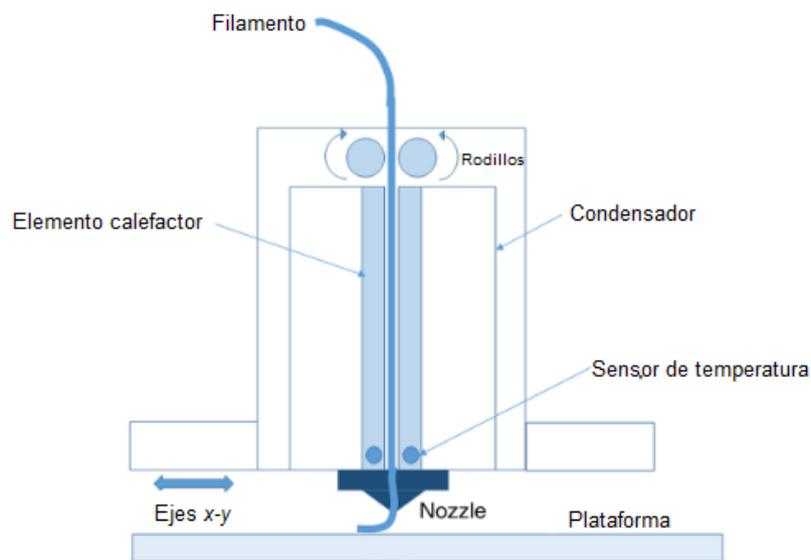


Figura 1.12 – Esquema de la impresión 3D aplicando la técnica FDM . Adaptado de : [49].

El material semi-fundido se extruye desde el nozzle, que se mueve en el plano X-Y a una ubicación deseada por encima de la plataforma. Se obtiene un aporte constante del material mediante dos rodillos, son responsables de transportar la materia prima en forma de filamento hasta el nozzle. Al completarse la primera capa la plataforma se mueve hacia abajo en el eje Z a una distancia predeterminada. EL proceso se repite hasta que se obtenga el objeto 3D diseñado. Las variables de fabricación como el diámetro del nozzle, temperatura del nozzle, velocidad de aporte y la velocidad de impresión, pueden provocar un control muy ajustado sobre el objeto impreso, pero estas variables siempre dependerán de las características del material. [48–50]

En la tabla 1.11 se describen los polímeros biodegradables empleados para la impresión 3D FDM.

Tabla 1.11 – *Polímeros biodegradables como materia prima para la impresión 3D FDM.* Fuente: [50].

Polímero	Estructura	Porcentaje de Degradación	Aplicación Biomédica
PGA	Cristalina	100% en 2-3 meses	Sutura de heridas, tejidos blandos, fijación de fracturas
PLAGA	Amorfa	100% en 50-100 días	Implantes bucales, envase de medicamentos
PLA	Semi-cristalina	50% en 1-2 años	Fijación de fracturas, ligamentos
PCL	Semi-cristalina	50% en 4 años	Implantes
Poly (ortoéster)	Amorfa	60% en 50 semanas	Sutura de heridas, lubricante en polvo para placas ósea.

La impresión 3D en pequeñas cantidades resulta rentable económicamente, si comparamos con las técnicas de producción convencionales, donde los procedimientos de preparación de las herramientas antes de la producción son realmente intensivos y costosos. El principal mercado rentable donde se puede aplicar la impresión 3D es la industria de la salud, principalmente en el desarrollo de implantes, debido que cada cuerpo humano tiene características diferentes. [49]

1.5 Marco Metodológico.

Para poder realizar la caracterización reológica del PLA y de la mezcla PLA/MLO, para aplicarlo a la impresión 3D se va a emplear la investigación de tipo experimental.

Se desarrollará este tipo de investigación mediante la manipulación en la mezcla de los materiales, en la calibración de los equipos, para ponerlos a punto se empleará las siguientes normas: para el índice de fluidez la norma ASTM D1238, reometría capilar la norma ASTM D3835 y para el torque máximo y el tiempo de degradación la norma ASTM D2393, por lo que se ha dividido en cinco etapas:

1. **Descriptiva:** Se considera esta etapa pertinente, para realizar una revisión bibliográfica, de las características de los materiales y de los equipos a utilizar.
2. **Exploratoria:** En esta etapa se realiza con el fin de ambientarse con los equipos que se va a utilizar, de esta manera solventar las dudas que tengamos al momento de calibrar los dispositivos que son los responsables de obtener los datos que necesitamos para el análisis.
3. **Experimental:** Adquisición de los datos reológicos del PLA y de la mezcla PLA/5MLO, que servirán para la elaboración de los filamentos que se emplearán en la impresión 3D del prototipo que debe ser previamente diseñado.
4. **Correlacional:** Determinar la influencia que tiene el MLO, en la reología del PLA(virgen) y de esta manera establecer las temperaturas de procesamiento de la mezcla PLA/5MLO.

5. **Análisis e interpretación de la información:** Con la información adquirida, se realizará, un ajuste al modelo de Cross-WLF, que servirá para establecer una base de datos que serán útiles, para el desarrollo de futuros proyectos de carácter investigativo empleado esta mezcla.

1.5.1 Diseño de la investigación.

La preparación de las muestras, los ensayos reológicos y la impresión del prototipo se realizarán en los laboratorios de Ensayo de polímeros y Prototipado de la Universidad Politécnica Salesiana Sede Cuenca.

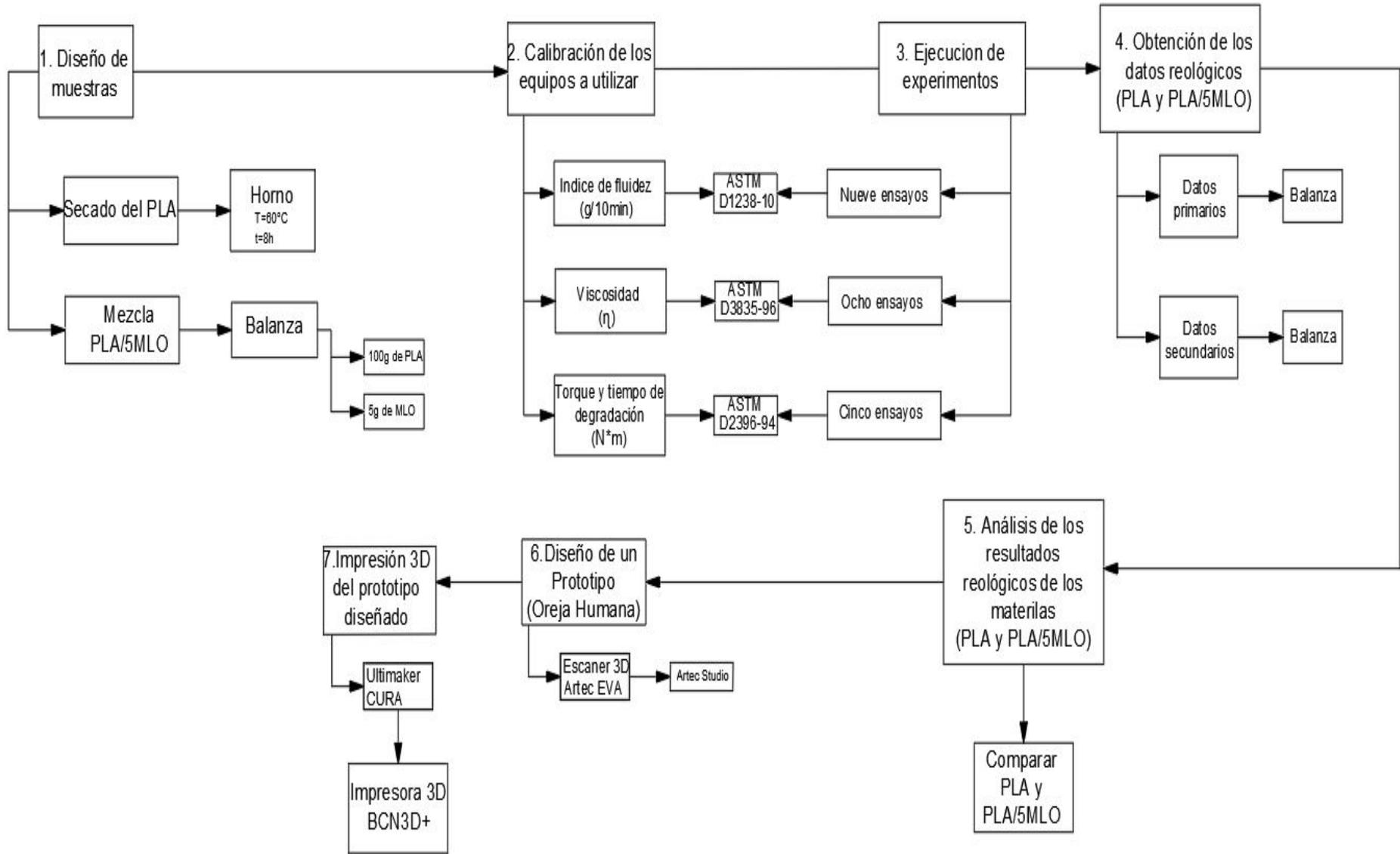


Figura 1.13 – Proceso para la caracterización reológica de la mezcla PLA/MLO y la aplicación de la técnica aditiva de impresión 3D . Fuente: Autor.

1.6 Resultados.

1.6.1 Características de los materiales empleados.

Se empleo el Poli (ácido láctico), que comercialmente de lo conoce como PLA Ingeo, Biopolímero de grado 6201D, de la empresa NatureWorks LLC. [1, 13]. Este tipo de PLA de grado 6201D contiene 2% de ácido D-láctico, se caracteriza por tener una densidad de $1.24 \frac{g}{cm^3}$ y un índice de fluidez (MFI) que se encuentra en un rango de $15 - 30 \frac{g}{10min}$ medido a $210^{\circ}C$. El aceite de linaza maleinizado se lo encuentra comercialmente con el nombre MLO VEOMER LIN, por la empresa Vandeputte (Mouscron, Bélgica), con una viscosidad de 10 dPas a $20^{\circ}C$ y un índice de acidez de $105 - 130 mg \frac{KOH}{g}$, como consecuencia del proceso de maleinización. Los valores de acidez típicos del aceite de linaza no modificado (LO) son más bajos de $1 mg \frac{KOH}{g}$, este valor aumenta notablemente con el respecto al MLO, por la presencia de los grupos anhídrido. [13, 15].

1.6.2 Preparación de la mezcla PLA/5MLO

Para denotar la mezcla del PLA con el MLO se utilizó el siguiente código PLA/5MLO, que hace referencia que se emplea 5phr de MLO para la mezcla es decir por 100 partes en peso de PLA se utiliza 5 partes en peso de MLO, en otras palabras, por 100 gramos de PLA se utiliza 5 gramos de MLO. El PLA al ser sensible a la humedad, debe someterse a un proceso de secado [2, 13, 15], luego de esto se procede a realizar la premezcla de manera mecánica. Para que la mezcla se encuentre bien homogenizada se utiliza la filabot. La filabot es un sistema de extrusión de nivel medio, con lo que se obtiene filamentos de 2.5mm milímetros de diámetro que luego serán pelletizados para las correspondientes pruebas reológicas. En la figura 1.14 se describe el proceso para la obtención de los pellets de la mezcla PLA/5MLO.

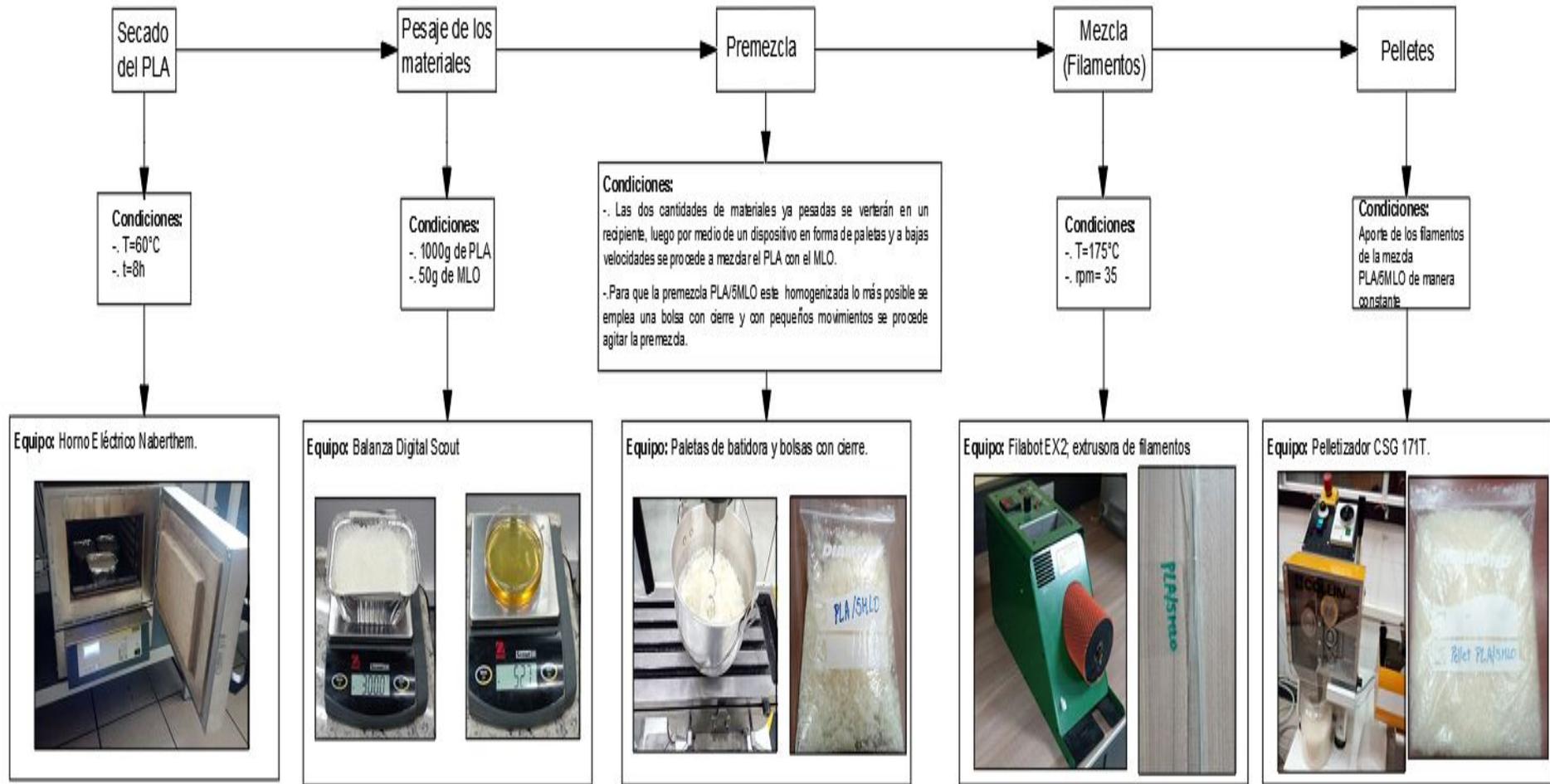


Figura 1.14 – Proceso para obtener los pellets de la mezcla PLA/5MLO. Fuente: Autor.

Los pellets de la mezcla PLA/5MLO tienen la forma de un cilindro macizo, con las siguientes características:

- Diámetro: 2.5mm.
- Altura: 2mm.
- Masa: 0.0081g.



Figura 1.15 – *Pelletes de la mezcla PLA/5MLO. . Fuente: Autor.*

EL PLA Ingeo de grado 6201D, se lo obtuvo en el año 2016, los resultados de las pruebas reológicas que vamos a presentar a continuación son después de dos años de haberlo adquirido. De acuerdo con la bibliografía el PLA puro se degrada al 50% después de un periodo de 1 a 2 años [27, 50].

1.6.3 Resultados Reometría Índice de Fluidéz (MFI)

Para la obtención de los valores de MFI para los dos materiales, se utilizó el equipo MELT FLOW (INDEXER) MFI 300 SERIES (QUALITEST). Según la norma ASTM D1238, la temperatura de ensayo es de 210°C, pero para evitar la degradación de los materiales se empleó dos temperaturas, la una de 190°C y la otra de 175°C. En la tabla 1.12 se expone los valores obtenidos de MFI para el PLA puro y PLA/5MLO.

Tabla 1.12 – Resultados de la Reometría MFI del PLA y PLA/5MLO. Fuente: Autor.

<i>10seg / 2,16kg</i>						
<i>MATERIAL</i>	210(°C)	DE	190(°C)	DE	175(°C)	DE
PLA	$28.47 \frac{g}{10min}$	3,525	$15.13 \frac{g}{10min}$	0,289	$10.204 \frac{g}{10min}$	0,356
PLA/5MLO	$41.806 \frac{g}{10min}$	1,356	$21.576 \frac{g}{10min}$	0,693	$13.748 \frac{g}{10min}$	0,603

DE= Desviación estándar

El PLA Ingeo de grado 6201D, el índice de fluidez (MFI) a 210°C, se mantiene en el rango establecido por la empresa que lo fabrica. La novedad que se encuentra es el aumento del índice de fluidez al momento de mezclar el PLA con los 5phr de MLO, como podemos observar en la Tabla 1.12 el aumento es significativo del 46.84%. Por lo general para una prueba de MFI, para distintos polímeros se emplea 5 g. de material, pero debido al aumento del MFI del PLA/5MLO se emplea 7g, para poder terminar el ensayo a 210°C.

De acuerdo a la revisión bibliográfica el PLA se degrada a temperaturas mayores a los 200°C [27], por lo que se realizaron pruebas de MFI a temperaturas típicas de procesamiento que se emplean en el PLA estas temperaturas oscilan entre los 150 a 190°C [15, 27, 29].

Los resultados de las pruebas de MFI a 175°C y 190°C para el PLA y PLA/5MLO se describen en la tabla 1.12, por lo que podemos apreciar que existe una reducción del índice de fluidez en los dos materiales con respecto a los valores obtenidos a 210°C, esto se debe a que a mayores temperaturas de procesamiento las moléculas del polímero tendrán un incremento de energía cinemática y una reducción del peso molecular por lo que provocan un mayor flujo del polímero en estado fundido[27], [40]. En la figura 1.16 se observa el comportamiento que tiene el MFI del PLA y del PLA/5MLO a distintas temperaturas.

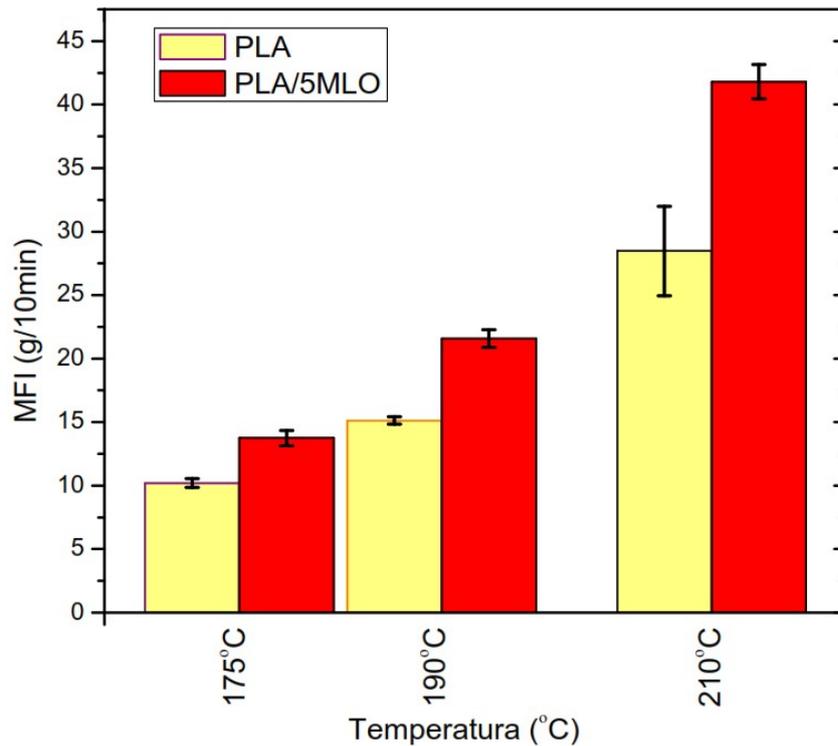


Figura 1.16 – Resultados MFI del PLA y PLA/5MLO a distintas temperaturas . Fuente: Autor.

El 5 phr de MLO es el responsable del incremento del índice de fluidez del PLA puro, por lo que se observa en la Figura 1.15. A una temperatura de 175 °C, el MLO aumenta el MFI del PLA a un 34.73%, al realizar la misma prueba de MFI a 190°C el índice de fluidez del PLA incrementa en un 42.6%. Este incremento del MFI del PLA puro se debe a que el MLO actúa como un lubricante entre las cadenas poliméricas del PLA, como consecuencia de esto las cadenas tienen mayor movilidad cuando el polímero se encuentra en estado fundido, por lo tanto, este efecto de lubricación que tiene el MLO dependerá de la cantidad que se use en la mezcla. A mayor cantidad de MLO mayor será el movimiento de las cadenas poliméricas del PLA y por consecuencia el MFI será mayor [13, 15]. Otra variable responsable para el aumento del MFI es la temperatura de procesamiento.

El MFI es inversamente proporcional a la viscosidad de un polímero en estado fundido, es otras palabras si el MFI de un polímero tiene un valor alto, la viscosidad será menor y viceversa. Este fenómeno se verá a continuación con los resultados del reómetro capilar.

1.6.4 Resultados Reometría Capilar (Viscosidad)

La finalidad de realizar el estudio reológico sobre la reometría del PLA y PLA/MLO, es conocer, el comportamiento que tienen estos materiales poliméricos cuando están sometidos a un rango de velocidades de cizalla ($\dot{\gamma}$) y de esta manera obtener su viscosidad. Otra importancia de este estudio es obtener los distintos parámetros que sirven para el ajuste al modelo reológico de Cross – WLF, con el fin de ser empleados para técnicas de simulación numérica de elementos finitos/diferencias finitas (ejemplo el software Moldflow Plastics Insigth) [3].

El equipo empleado es un reómetro capilar Rosand RH2200 de doble barril de la empresa Malvern, este equipo emplea dados capilares que tienen la relación largo/diámetro/ángulo igual $20 \times 1 \times 90^\circ$, donde el ángulo hace referencia a la inclinación de la entrada del fluido. También se aplicó la corrección de Bagley, para realizar dicha corrección se emplea un dado capilar con la siguiente relación de $0.25 \times 1 \times 180^\circ$. Para todas las pruebas realizadas se emplearon transductores de presión de 10000 psi y 1500 psi.

A continuación, presentamos los resultados de la Reometría Capilar del PLA puro, cuando fue adquirido, después del periodo de un año y en el lapso de dos años de haberlo conseguido. La temperatura empleada para el ensayo es de 210°C para cada caso, cabe recalcar que el material se mantuvo almacenada en una bolsa plástica a temperatura ambiente durante todo ese tiempo, como se observa en la figura 1.17.



Figura 1.17 – Condiciones del PLA se encuentra almacenado . Fuente: Autor.

El rango de velocidades de deformación oscila entre los 10s^{-1} hasta 2000s^{-1} . Los resultados se presentan en las tablas 1.13, 1.14, 1.15, bajo las condiciones ya mencionadas.

Los primeros ensayos de reometría capilar del PLA, fueron realizados en la Universidad Politécnica de Valencia en el año 2016 por el Ing. Christian Cobos, cuyos resultados se presentan en la tabla 1.13

Tabla 1.13 – *Resultados de la Reometría Capilar del PLA puro a 210°C (recién obtenido en el año 2016).*
Fuente: Autor.

<i>SHEAR RATE (1/s)</i>	<i>SHEAR VISCOSITY (Pa.s)</i>
	PLA
10	165.60
18.02	149.96
32.46	149.80
58	143.53
104.76	135.53
189.59	127.88
342.6	115.15
618.44	103.76
1114.02	86.51
2007.14	68.11

Tabla 1.14 – *Resultados de la Reometría Capilar del PLA puro a 210°C (Después de un año de haber conseguido el material año 2017).* **Fuente:** [2]

<i>SHEAR RATE (1/s)</i>	<i>SHEAR VISCOSITY (Pa.s)</i>
	PLA
10	79.53
19.95	69.21
39.79	56.625
78.74	45.3
158.405	36.895
316.44	28.535
632.455	21.07
1261.63	15.61
2515.745	10.685

En la tabla 1.15 se puede apreciar los resultados de la reometría capilar del PLA después de dos años de haberlo adquirido, si comparamos los resultados obtenidos de las tablas 1.13 y 1.14 se evidencia una reducción de su viscosidad este fenómeno ocurre, por la sensibilidad que tiene el PLA hacia la humedad y por ende el PLA estuvo sujeto al proceso de degradación por hidrolisis durante estos dos años.

Tabla 1.15 – Resultados de la Reometría Capilar del PLA puro a 210°C (Después de dos años de haber conseguido el material año 2018). **Fuente:** Autor.

<i>SHEAR RATE (1/s)</i>	<i>SHEAR VISCOSITY (Pa.s)</i>	
	PLA	
10	9.28	
18.05	10.28	
32.49	7.42	
57.09	7.46	
103.73	7.34	
190.71	7,33	
343.7	6.91	
620.49	7.12	
1118.4	6.52	
2014.78	6	

En la figura 1.18 se podrá estimar el comportamiento de la reometría capilar del PLA puro durante el lapso que se lo ha tenido almacenado en las condiciones ya descritas.

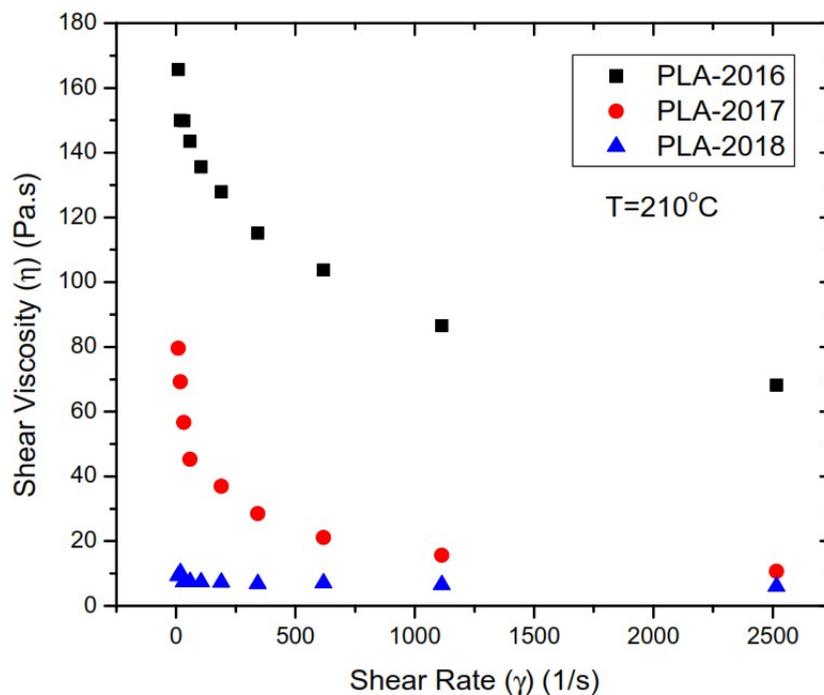


Figura 1.18 – Comportamiento de la reometría capilar del PLA puro a 210°C, durante un periodo de dos años de degradación (2016-2018) . **Fuente:** Autor.

El PLA puro puede degradarse en un periodo de 1 a 2 años. Se debe a que el PLA es sensible a la humedad por lo que es propenso al fenómeno de la hidrólisis, siendo este fenómeno un método

de degradación química [27, 29].

El efecto de la hidrólisis provoca la reducción de peso molecular del PLA. El peso molecular juega un papel importante en la reología de un polímero por lo que, si aumenta el peso molecular la viscosidad también lo hará y viceversa. Según el estudio de Cooper-White y Mackay (1999).

Este estudio consiste en analizar la reometría capilar del PLA a diferentes pesos moleculares. Los pesos moleculares de PLA empleados para este estudio son de 40000, 13000 y 360000 g/mol . [27]. En la figura 1.19, se puede observar como varía a la viscosidad del PLA a diferentes velocidades de cizalla y el efecto que tiene el peso molecular.

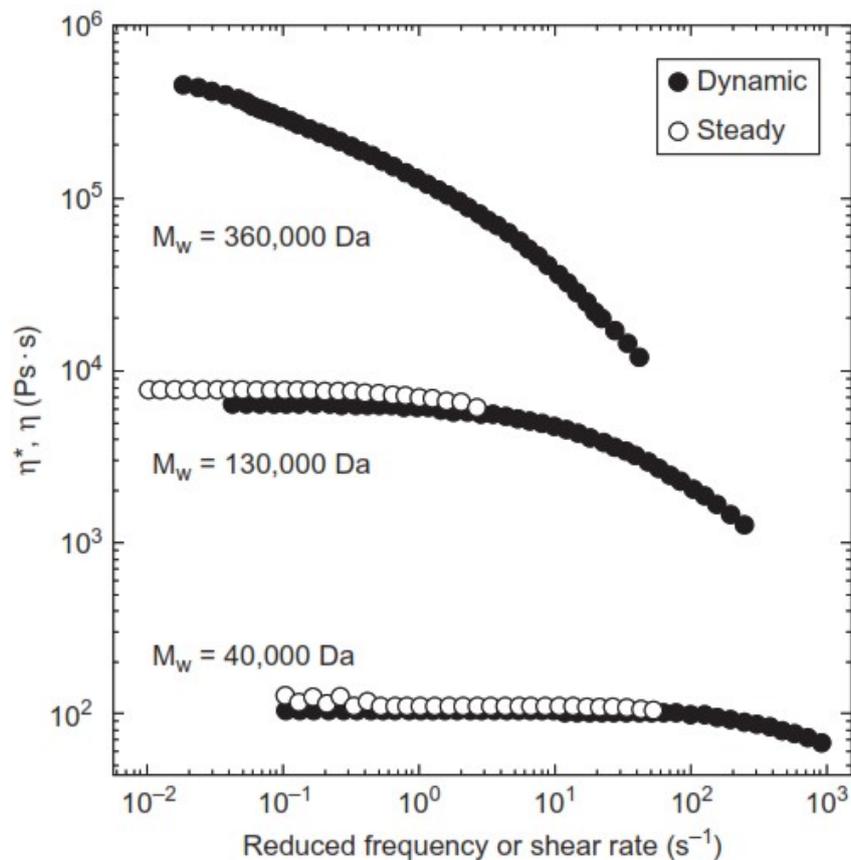


Figura 1.19 – Efecto del Peso molecular sobre la viscosidad del PLA, fundido a 200°C . Fuente: [27].

De acuerdo con la figura 1.18 podemos observar que la viscosidad del PLA en el primer año disminuye un 48.03%, pero aun así se sigue comportando como un fluido no-Newtoniano (pseudoplástico), pero en el segundo año la viscosidad se reduce en un 93.79%. Como consecuencia de la reducción de la viscosidad en el segundo año el PLA ya no se comporta de manera pseudoplástica, (característica de los polímeros en estado fundido). El PLA se encontraba almacenado en las condiciones ya mencionadas (ver figura 1.17), por lo que sufrió una degradación por hidrólisis, debido que en la ciudad de Cuenca la humedad relativa varía entre los 71 y 91% esto dependerá de la temperatura que exista en el ambiente [51]

Las pruebas de reometría capilar se deben realizar a menos de 210°C, por la reducción de la

viscosidad que sufrió el PLA en un 93.79%. Las temperaturas empleadas son 175 y 190°C, estas temperaturas también serán utilizadas para los ensayos del PLA/5MLO, aun rango de velocidad de cizalladura que varía entre $10s^{-1}$ hasta $2000s^{-1}$. Los resultados conseguidos se exponen en las tablas 1.16,1.17 y 1.18.

Tabla 1.16 – Resultados de la Reometría Capilar del PLA y PLA/5MLO a 210°C. Fuente: Autor.

<i>SHEAR RATE (1/s)</i>	<i>SHEAR VISCOSITY (Pa.s)</i>	
	PLA	PLA/5MLO
10	9.28	41.84
18.05	10.28	0
32.49	7.42	0.57
57.09	7.46	0,61
103.73	7.34	0.42
190.71	7,33	0.54
343.7	6.91	1.65
620.49	7.12	1.87
1118.4	6.52	1.94
2014.78	6	1.93

Tabla 1.17 – Resultados de la Reometría Capilar del PLA y PLA/5MLO a 190°C. Fuente: Autor.

<i>SHEAR RATE (1/s)</i>	<i>SHEAR VISCOSITY (Pa.s)</i>	
	PLA	PLA/5MLO
10	40.05	23.18
18.05	35.81	17.38
32.49	31.91	15.03
57.09	29.61	13.98
103.73	27.49	13.36
190.71	25.15	12.22
343.7	22.34	11.24
620.49	18.72	10.11
1118.4	15.03	8.53
2014.78	11.27	6.95

Tabla 1.18 – Resultados de la Reometría Capilar del PLA y PLA/5MLO a 175°C. Fuente: Autor.

<i>SHEAR RATE (1/s)</i>	<i>SHEAR VISCOSITY (Pa.s)</i>	
	PLA	PLA/5MLO
10	138.34	73.44
18.05	111.1	62.64
32.49	98.42	54.74
57.09	86.59	49.25
103.73	76.49	43.23
190.71	59.48	36,34
343.7	48.2	27,07
620.49	36.38	21.43
1118.4	25.6	16.49
2014.78	16.97	12.20

Los resultados de la reometría capilar del PLA y PLA/5MLO a 210°C, podemos observar que ninguno de los dos materiales se comporta como un pseudoplástico (ver figura 1.7), por lo que no es prudente trabajar a esta temperatura. En la figura 1.20 se puede apreciar lo que hemos descrito, otra novedad detectada es que el PLA/5MLO a una velocidad de deformación de $10s^{-1}$ el valor de viscosidad sea demasiado alto ($\eta = 41.84Pa.s$) en comparación al PLA en las mismas condiciones de prueba ($\eta = 9.28Pa.s$), la razón para que suceda este percance, es que al momento de iniciar la prueba el PLA/5MLO es excesivamente comprimido , y a bajas velocidades de corte hace que se eleve la viscosidad. Por el efecto de lubricación que tiene el MLO hace que el material fluya con facilidad y por la acción de la temperatura empleada hace que las cadenas moleculares se rompan con facilidad, siendo esta otra razón para que la que viscosidad disminuya drásticamente.

Esto también se pudo evidenciar en los resultados obtenidos en las pruebas MFI, a una temperatura de 210°C los valores de MFI de los dos materiales son elevados, por lo tanto, los valores de viscosidad son bajos.

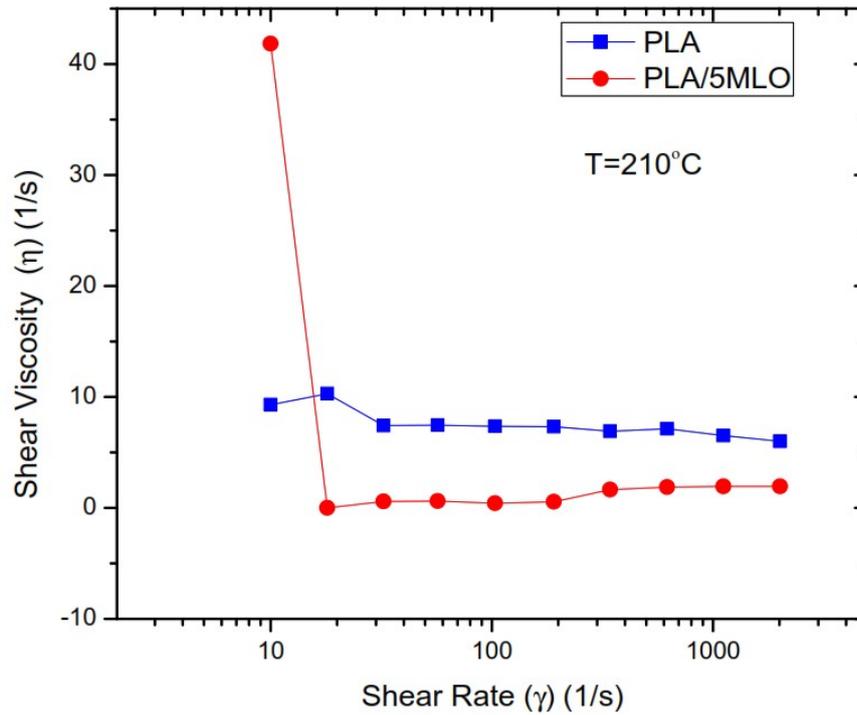


Figura 1.20 – Resultados Reometría Capilar del PLA y PLA/5MLO a 210°C . Fuente: [27].

Realizando las pruebas de reometría capilar para los dos materiales a 175 y 190°C, el PLA y PLA/5MLO se comportan de manera pseudoplástica, esto se evidencia en las figuras 1.21 y 1.22

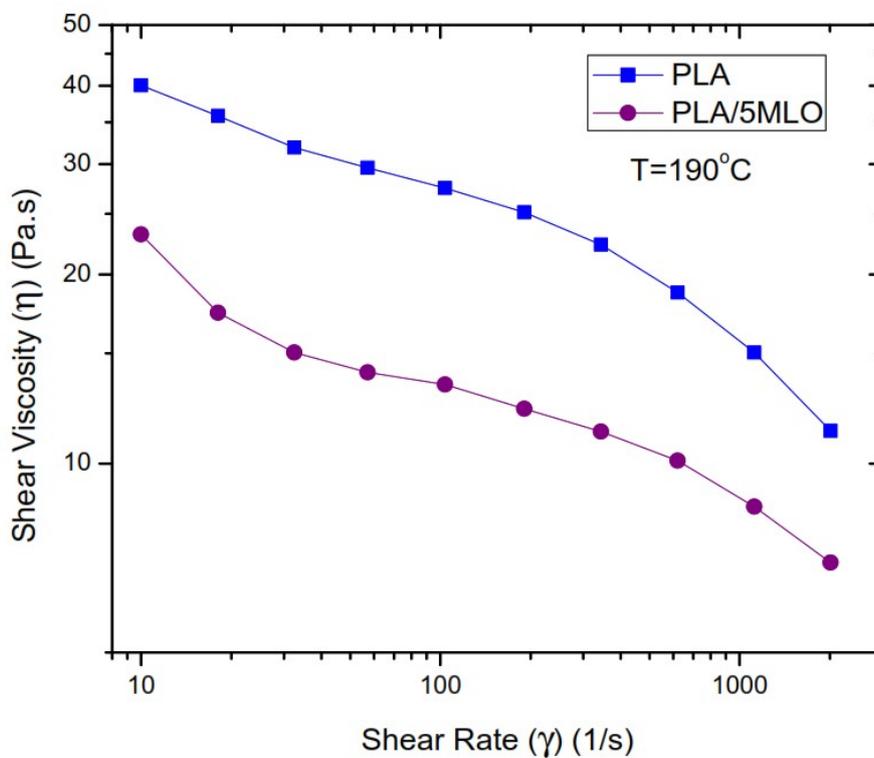


Figura 1.21 – Resultados Reometría Capilar del PLA y PLA/5MLO a 190°C . Fuente: Autor.

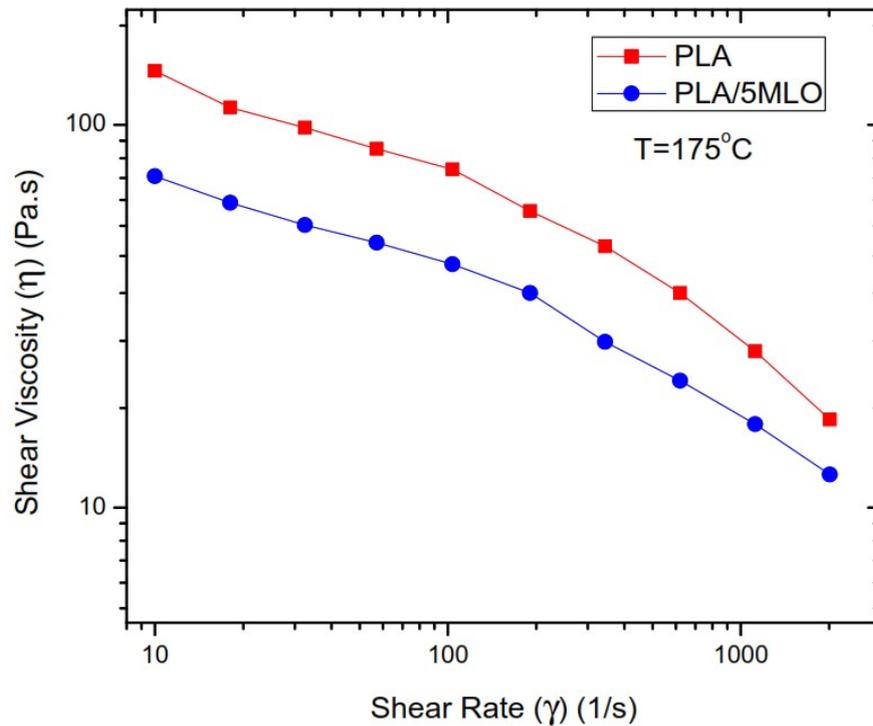


Figura 1.22 – Resultados Reometría Capilar del PLA y PLA/5MLO a 175°C . Fuente: Autor.

De acuerdo con la información que aporta la figura 1.21, se puede analizar que el MLO disminuye la viscosidad del PLA en un 57.87% realizando la prueba a una temperatura de 190°C. Por el contrario, en la figura 1.22 el MLO reduce la viscosidad del PLA en un 53.08% a una temperatura de ensayo de 175°C, por lo tanto, el MLO es el principal responsable de la disminución de la viscosidad del PLA sin considerar la temperatura que se use para el ensayo. También se puede evidenciar que a mayor temperatura de ensayo la viscosidad disminuye y viceversa. Cuando se emplea altas temperaturas las conexiones entre las cadenas moleculares del polímero se debilitan, debido a que se genera una mayor amplitud de vibración de las moléculas de PLA, este proceso sucede para que el polímero en estado sólido se funda con facilidad y por ende fluya sin problemas. [52, 53].

Analizando las figuras 1.20, 1.21 y 1.22, se puede apreciar que la viscosidad del PLA y PLA/MLO también se ve afectada al momento que se aumenta la velocidad de corte, este evento se justifica por la modificación de la estructura molecular que tienen los polímeros, las moléculas poliméricas cambian su posición relativa, conforme la velocidad de corte se incrementa, provocando que las moléculas se modifiquen y de esta manera la resistencia al movimiento sea mínima. [3]

El MLO es el principal responsable de la disminución de la viscosidad del PLA, por el efecto lubricante que posee sobre las cadenas poliméricas del PLA, lo cual aumenta la movilidad de la cadena polimérica, generando que el polímero en estado fundido fluya sin restricciones, el MLO como plastificante ejerce un efecto típico de los plastificantes que es el aumento del volumen libre de la matriz polimérica por lo contribuye a reducir las interacciones polímero – polímero (enlaces de

hidrogeno, Van der Waals o fuerza iónicas, etc.).[13], [15], [52]. EL volumen libre y la movilidad de la cadena del PLA mejora al aumentar la cantidad de MLO en la mezcla. [13, 15]

De acuerdo con la revisión bibliográfica que se ha realizado, encontramos que el PLA de alto peso molecular, en estado fundido su viscosidad varía entre los 500-1000 Pa. s con velocidades de corte que varían entre $10s^{-1}$ a $50s^{-1}$. De acuerdo con el estudio de Garlotta en 2001, el PLA con un peso molecular de $100.000g/mol$ se lo usa para el moldeo por inyección y el PLA cuyo peso molecular sea de $300.000g/mol$ se lo emplea para aplicaciones de extrusión de película. Este estudio concluye que el PLA de alto peso molecular derretido se comporta como un fluido no-Newtoniano (pseudoplástico) y en cambio el PLA de bajo peso molecular ($40.000g/mol$) se comporta como un fluido Newtoniano a velocidades de corte utilizadas para procesos de extrusión.[27].

La investigación de Fang and Hanna (1999), consiste en conocer la ecuación de la ley de potencia del PLA semicristalino y amorfo, para esto utiliza una extrusora Brabender de un solo tornillo a una temperatura de $170^{\circ}C$. En este trabajo se pudo deducir la viscosidad tanto del PLA amorfo y cristalino a velocidades de corte que se encuentran en el rango de 200 a $1000s^{-1}$. [27]. Los resultados de esta investigación se evidencian en la figura 1.23.

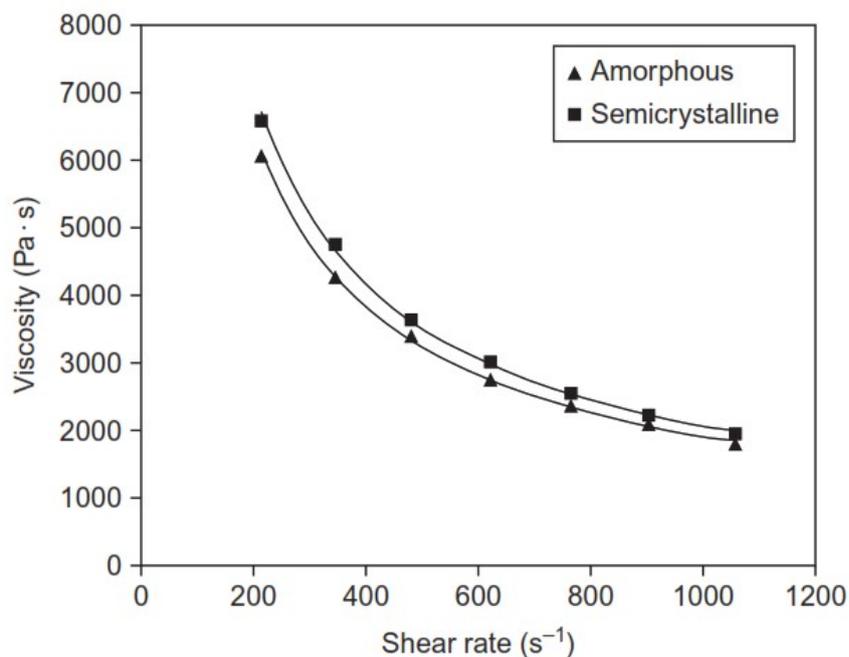


Figura 1.23 – Efecto de la velocidad de cizallamiento en la viscosidad del PLA derretido a $170^{\circ}C$. . Fuente: [27].

Los datos obtenidos en la pruebas de reometría capilar del PLA puro después de un periodo de dos años de haberlo adquirido, al momento de compararlos con investigaciones relacionadas al tema, se puede evidenciar una considerable disminución de su viscosidad a temperaturas de procesamiento que se encuentra en el rango de los $170^{\circ}C$ a $210^{\circ}C$, en cambio en las pruebas de MFI este cambio de las propiedades del PLA no se puede apreciar debido que los resultados obtenidos se encontraban en el rango que especifica el fabricante.

1.6.4.1 Ajuste al Modelo reológico de Cross-WLF

Con los datos obtenidos de la reometría capilar del PLA y PLA/5MLO a 175°C, 190°C y 210°C, se procede a la obtención de las constantes reológicas que nos permitan ajustar los resultados conseguidos de manera experimental al modelo reológico de Cross WLF para esto se generó un script en el software Matlab 2013b [3]

Para el ajuste al modelo reológico ya mencionado se debe emplear la ecuación (1.4), el valor de η_0 se puede obtener de manera experimental y de manera matemática. De manera matemática se utilizó las constantes del software Moldflow Plastic Labs 2007 [27]. En las tablas 1.19 y 120, se presentan las constantes empleadas y los resultados obtenidos.

Tabla 1.19 – *Coeficientes del PLA para el modelo de Cross- WLF Moldflow Plastic Labs 2007 . Fuente:* [27].

Modelo de Cross-WLF	
$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^{1-n}}$	
$\eta_0 = D_1 \exp \left[-\frac{A_1(T - T^*)}{A_2 + (T - T^*)} \right]$	
El valor de la temperatura de procesamiento (T) de estar en grados Kelvin (K)	
Coeficientes	Valor
A_1	20.194
A_2	56.6K
D_1	$3.31719 \times 10^9 Pa.s$
D_2	373.15k
D_3	0K/Pa
n	0.2500
τ^*	$1.0086 \times 10^5 Pa$

Tabla 1.20 – *Valores de η_0 calculados de manera matemática Fuente:* Autor.

	210 °C	195 °C	175 °C
η_0	3556.27	8841.52	21144.04

El valor de η_0 calculado de manera matemáticamente es excesivamente alto a referencia a los valores que hemos encontrado de manera experimental, siendo esta una razón para no se pueda

realizar el ajuste al modelo. Por lo tanto, se cree conveniente encontrar el valor de η_0 de manera experimental, para ello se emplea velocidades de cizalla muy bajas. Este procedimiento se utiliza para el PLA y PLA/5MLO. En la tabla 1.21 se presentan los resultados obtenidos

Tabla 1.21 – Valores de η_0 calculados de manera experimental para el PLA y PLA/5MLO a las diferentes temperaturas de ensayo. **Fuente:** Autor.

Material	η_0		
	210°C	190°C	175°C
PLA	60.61	195.75	293.62
PLA/5MLO	47.25	77.78	101.42

De acuerdo con la figura 1.20 el PLA y PLA/5MLO no se comportan de manera pseudoplástica, cuando se realiza la reometría capilar a 210°C, siendo esta una principal razón por la que no se puede ajustar al modelo de Cross-WLF.

Los valores obtenidos del ajuste del modelo reológico de Cross-WLF del PLA y PLA/5MLO a 175°C y 190°C, se resumen en la tabla 1.22

Tabla 1.22 – Ajuste al modelo de viscosidad de Cross-WLF. **Fuente:** Autor.

Material	Temperatura (°C)	η_0 (Pa.s)	Tau (τ) (Pa)	n	rsquare	adjrsquare
PLA	190	195.75	4.533	0.7781	0.9699	0.9661
PLA/5MLO	190	77.78	2.129	0.8055	0.9673	0.9632
PLA	175	293.62	2134	0.5638	0.9829	0.9807
PLA/5MLO	175	101.42	5274	0.4765	0.9936	0.9928

El ajuste de las curvas al modelo reológico de Cross-WLF es aceptable ya que todos tienen un coeficiente de determinación (rsquare) superior al 90%. Las curvas ajustadas se pueden apreciar en la sección de anexos. (Figuras B1, B2, B3 y B4)

1.6.5 Torque máximo y Tiempo de degradación.

El procesamiento del PLA y de otros biopolímeros es complicado por la razón que son sensibles al calor y a las velocidades de corte, los factores tales como las temperaturas elevadas, presiones y la humedad son los responsables de la pérdida del peso molecular y por lo que los biopolímeros disminuyen sus propiedades mecánicas. Siendo estas las principales razones para que el torque sea un factor limitante, de la velocidad cuando se procesan los biopolímeros. Los biopolímeros requieren mucho torque para poder fundirse y procesarse. [54]

Para obtener el torque máximo y el tiempo de degradación de manera mecánica del PLA y PLA/5MLO utilizamos el PLASTÓGRAFO EC PLUS BRABENDER, para los ensayos utilizamos tres temperaturas a diferentes tiempos de prueba, para 210°C la prueba duro 10min, a 190°C el tiempo de prueba fue a 15min y por último a 175°C se empleó 20min. De acuerdo con la norma ASTM D2396, el número de revoluciones que se debe emplear es de 80rpm. En la tabla 1.23 se detallan los resultados obtenidos.

Tabla 1.23 – Resultados Plastógrafo del PLA y PLA/MLO. Fuente: Autor.

Material	Temperatura (°C)	Tiempo de ensayo (min)	Carga (g)	Velocidad (rpm)	Torque máximo (Nm)	Tiempo de degradación (min)
PLA	210	10	35	80	2.9	9.6
PLA/5MLO	210	10	35	80	2.5	9.67
PLA	190	15	35	80	5.5	14.57
PLA/5MLO	190	15	35	80	5.2	14.67
PLA	175	20	35	80	6.8	19.57
PLA/5MLO	175	20	35	80	6.1	19.63

Acorde con la bibliografía revisada, los polímeros biodegradables necesitan una gran cantidad de torque para poder fundirse y de esa manera fluir sin problemas. Si comparamos el trabajo de Arévalo (2016) [16], que consiste obtener el Torque máximo del polietileno de alta densidad (HDPE). Podemos apreciar que el torque máximo del HDPE es menor a un 16.36% del torque máximo del PLA en las mismas condiciones de prueba.

Tabla 1.24 – Resultados Plastógrafo del HDPE. Fuente: [16]

Material	Temperatura (°C)	Tiempo de ensayo (min)	Carga (g)	Velocidad (rpm)	Torque máximo (Nm)	Tiempo de degradación (min)
HDPE	190	15	35	80	4.6	14.5

Gracias al efecto lubricante que tiene el MLO hacia las cadenas poliméricas del PLA, el plastificante ayuda a disminuir el torque máximo del PLA. A una temperatura de 210°C el torque del PLA disminuye en un 13.79%, el torque máximo de PLA decrece en un 5.45% utilizando 190°C y empleando una temperatura de 175°C el torque máximo del PLA baja un 10.29%.

Las figuras 1.24, 1.25 y 1.26 se observa la relación del torque de carga con el tiempo del PLA y el PLA/5MLO.

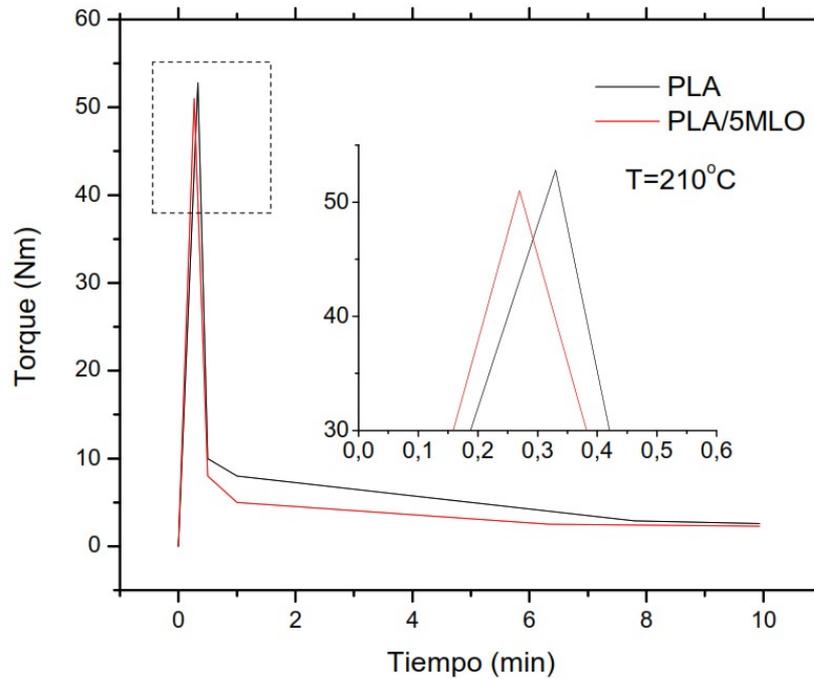


Figura 1.24 – Relación torque de carga con el tiempo del PLA y PLA/5MLO a 210°C . Fuente: Autor.

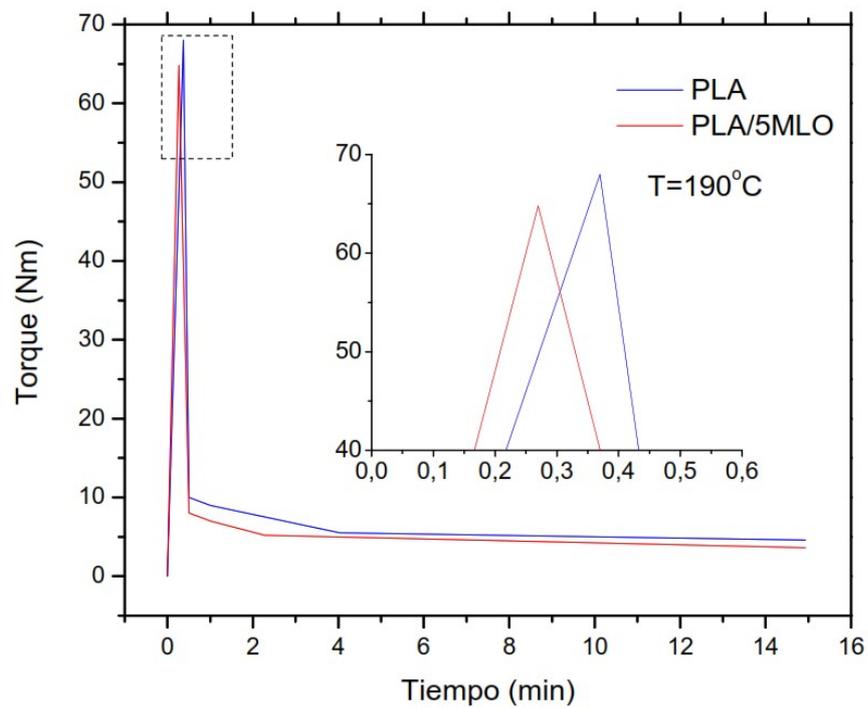


Figura 1.25 – Relación torque de carga con el tiempo del PLA y PLA/5MLO a 190°C . Fuente: Autor.

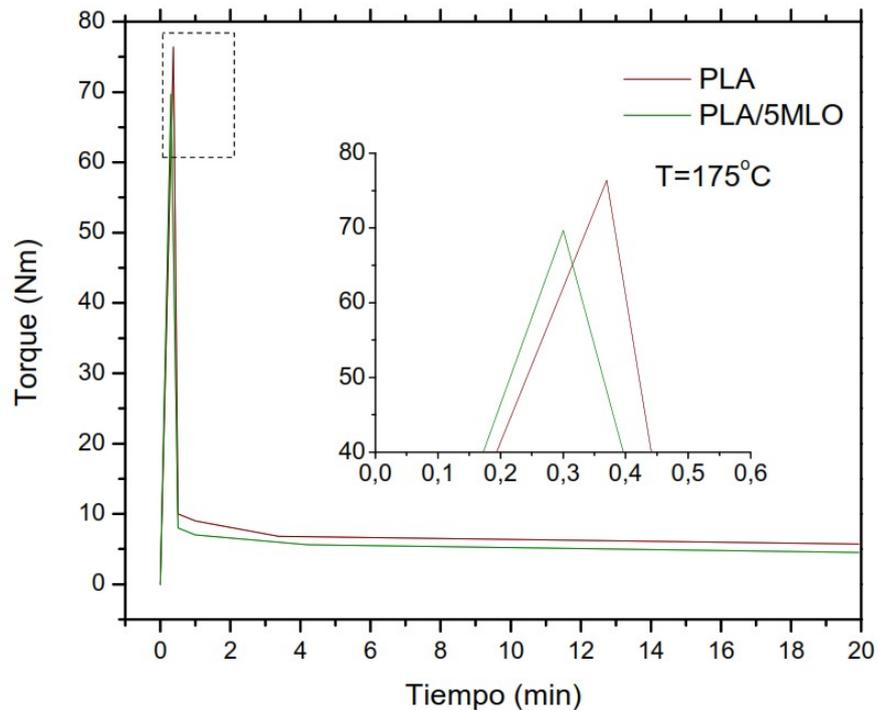


Figura 1.26 – Relación torque de carga con el tiempo del PLA y PLA/5MLO a 175°C . Fuente: Autor.

Al iniciar los ensayos en el plastógrafo se utiliza una masa de 5kg, la función de esta masa es comprimir el material hasta se encuentre 100% fundido, y de esta manera evitar que el material salga del conducto que lo almacena. La masa genera un torque al material que se lo conoce como torque de carga, en las figuras 1.24, 1.25 y 1.26 se puede evidenciar ese pico de carga, que va disminuyendo con el transcurso del tiempo. En el PLA y PLA/5MLO el torque de carga decrece inmediatamente, alrededor de 18 segundos, y se estabiliza cerca de los 4 minutos, esto dependerá de las condiciones de prueba como la temperatura y la estabilidad con la que descienda la masa.

Los resultados del tiempo de degradación mecánica provocada por el plastógrafo al PLA y al PLA/5MLO, se exponen en la figura 1.27

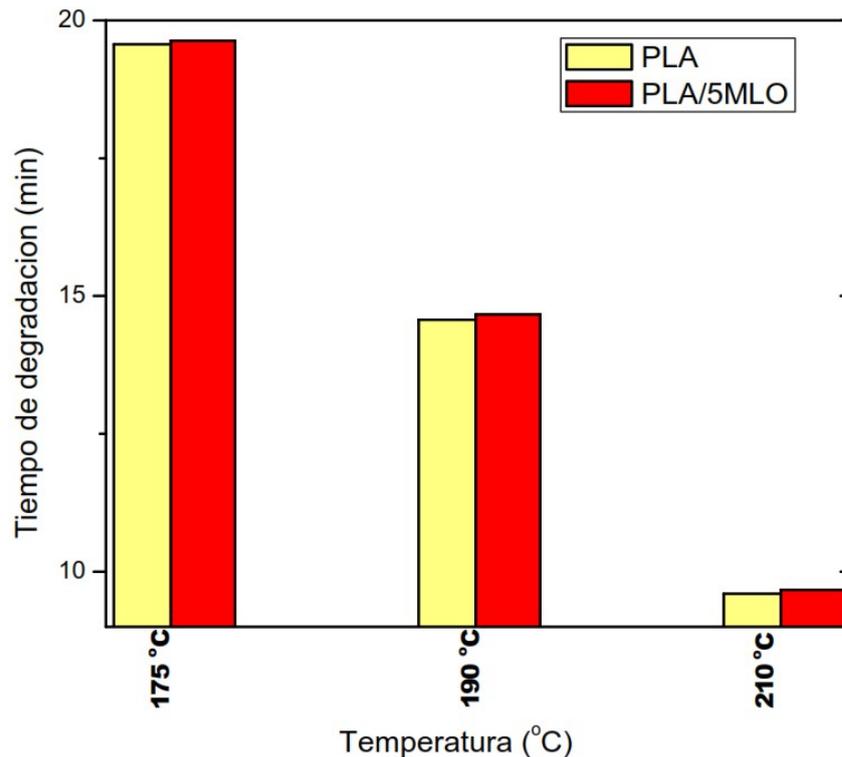


Figura 1.27 – *Tiempo de degradación del PLA y PLA/5MLO* . Fuente: Autor.

EL tiempo de degradación del PLA y PLA/5MLO dependerá del tiempo de prueba y de las temperaturas empleadas, las condiciones con las que se ejecutaron los ensayos las indicamos al inicio de esta sección. El efecto positivo del MLO es la estabilidad térmica, que aporta al PLA, la degradación térmica mejora a medida que aumenta la cantidad de MLO. [13, 15]. Esto se puede evidenciar con los resultados expuestos en la tabla 1.24 y la figura 1.27, el MLO aumenta el tiempo de degradación del PLA en un 0.07% a una temperatura de ensayo de 210°C, a una temperatura de 190°C el MLO incrementa el tiempo de degradación del PLA en un 0.69% y por último tenemos que el PLA su tiempo de degradación incrementa en un 0.31% a una temperatura de prueba de 175°C.

1.6.6 Impresión 3D del Prototipo.

El PLA en sus inicios fue destinado para el ámbito biomédico, por tener la particularidad de ser biocompatible con el cuerpo humano, por lo que en la actualidad tiene un sinnúmero de aplicaciones (ver tablas 1.2, 1.3 y 1.4).

El prototipo que se ha escogido para la impresión 3D es una oreja humana. Para obtener el diseño de la oreja ocupamos el escáner móvil 3D Artec EVA, este tipo de escáner 3D utiliza la fotometría o patrones de luz para la obtención de los datos necesarios para el diseño. El escáner 3D Artec EVA se lo utiliza principalmente para aplicaciones de ingeniería inversa principalmente en el ámbito automovilístico, aeroespacial y médico, por ser liviano, rápido y versátil.



Figura 1.28 – Escáner 3D Artec EVA . Fuente: Autor.

Se usó el software Artec Studio 12 Profesional, que sirvió para procesar los datos obtenidos del escáner 3D, este tipo de programa nos ayuda a dar los respectivos detalles a la oreja escaneada y de esta forma obtener el diseño en formato *stl*.

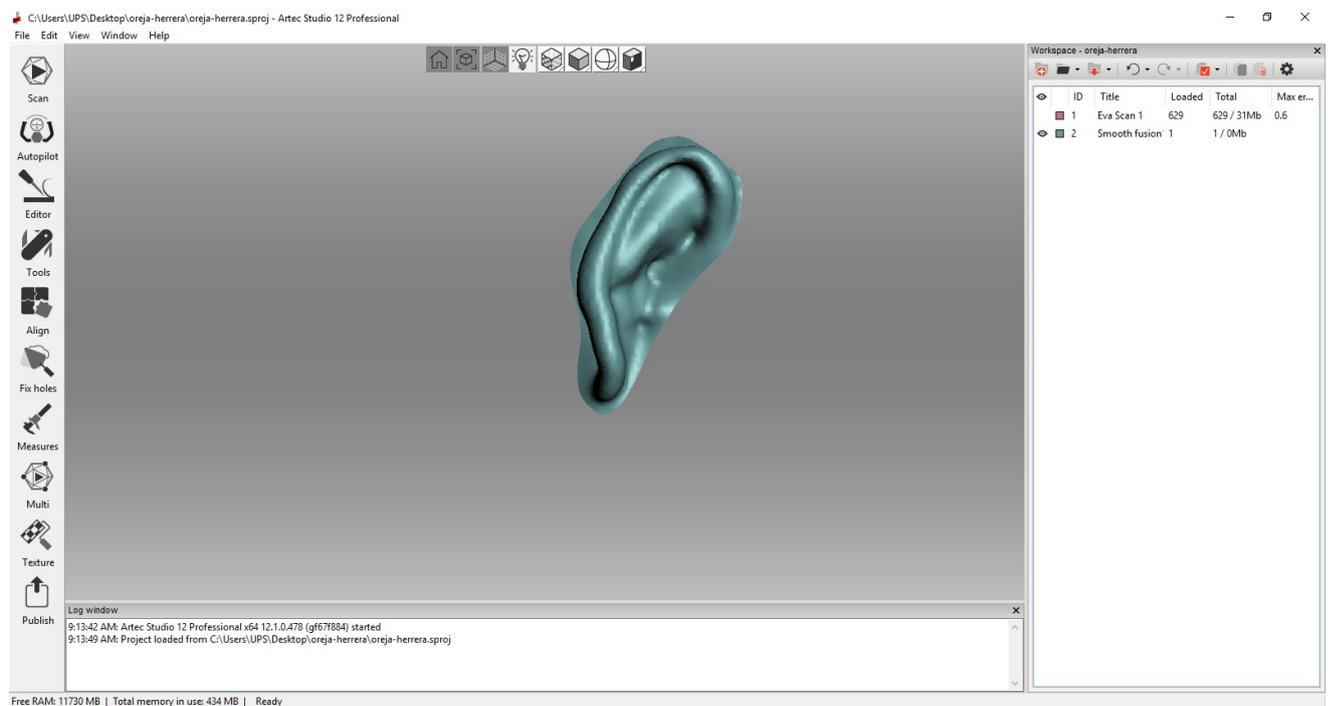


Figura 1.29 – Interfaz del software Artec Studio 12 Profesional . Fuente: Autor.

Una vez que se ha obtenido el diseño con las respectivas mejoras en formato. stl se procede a exportarlo a un software que preste las condiciones necesarias para determinar las variables de impresión, en nuestro caso utilizamos el programa Ultimaker Cura, que divide en capas a la oreja para facilitar su impresión 3D, luego genera el código G que sirve para indicar al cabezal de la impresora 3D las operaciones que debe realizar como velocidad de avance del filamento, velocidad de impresión, etc.

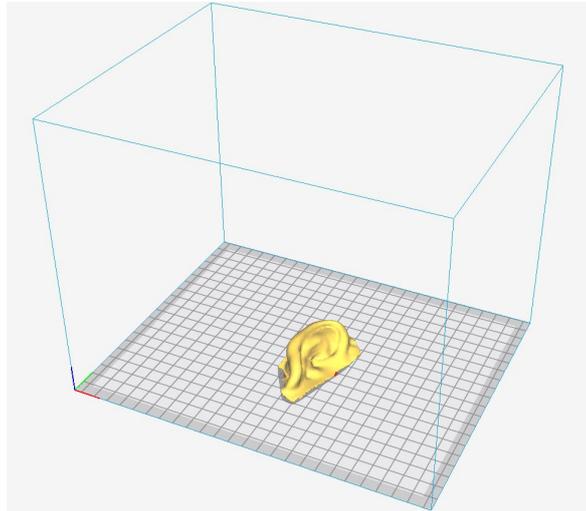


Figura 1.30 – *Interfaz del software Ultimaker Cura* . **Fuente:** Autor.

Las condiciones de impresión 3D que se ingresan al software Ultimaker Cura se resumen en la tabla 1.25.

Tabla 1.25 – *Condiciones de impresión 3D que se ingresan en el software Ultimaker Cura*. **Fuente:** Autor.

Variable de Impresión	Valor
Temperatura del Nozzle	210°C
Temperatura de la cama o plataforma	60°C
Altura de capa	0.15 mm
Ancho de línea	0.4 mm
Altura de la capa inicial	0.3 mm
Diámetro del filamento	2.5 mm
Densidad de relleno	40%
Patrón de relleno	Grid
Densidad del soporte o andamio	15%
Patrón del soporte o andamio	Zig-Zag
Velocidad de impresión	60 mm/s
Velocidad de avance el filamento	1.24 mm/s
Flujo	103%

Con estas variables de impresión 3D descritas, se estima que el tiempo de impresión del prototipo de oreja humana será de 1h 26min, donde se emplea 2.24m de filamento un total de 13g de material. Estas condiciones se usan para imprimir el prototipo con el PLA y PLA/5MLO.

El software Ultimaker Cura genera el respectivo código G, que servirá para dar inicio a la impresión del prototipo, la impresora 3D que ocupamos es la BCN3D+ que la provee FUNDACIÓ CIM BARCELONATECH, que utiliza la tecnología FFF (Fused Filament Fabrication), esta técnica de impresión es igual al FDM (moldeo de deposición fundida)

En la figura 1.32 y 1.33 podemos apreciar el resultado de la impresión 3D de la oreja, empleando como materia prima el PLA y PLA/MLO



Figura 1.31 – Impresión 3D de la oreja empleando PLA. . Fuente: Autor.



Figura 1.32 – Impresión 3D de la oreja empleando el PLA/5MLO. . Fuente: Autor.

Para la impresión 3D del prototipo se emplea una temperatura de 210°C para los dos materiales (PLA y PLA/5MLO), utilizamos esta temperatura porque la técnica aditiva FDM, semi-funde al material de aporte (filamento), y como consecuencia de esto se enfría rápidamente para realizar el proceso de capa sobre capa para obtener el objeto 3D, otra razón por ocupar esta temperatura es por la velocidad de impresión ya que si no se semi-funde rápidamente el material, el acabado no será el deseado.

La impresión 3D de la oreja utilizando los dos materiales es aceptable, por las características translúcidas que tiene el PLA, hace que la oreja sea transparente, en cambio el prototipo impreso con PLA/5MLO, se ve amarillento debido al porcentaje de MLO que tiene el material. De manera visual los dos prototipos tienen un buen acabado, otra situación que se observó que al momento de despegar la oreja impresa con PLA de la cama de la impresora 3D y la eliminación de los contornos del exceso material que se genera alrededor del prototipo, se pudo realizar con facilidad por la fragilidad que tiene el PLA, en cambio esto fue diferente al momento de realizar el procedimiento descrito al prototipo impreso con PLA/5MLO, complicando un poco el retiro del exceso de material generado en su contorno.

La intención de haber impreso los prototipos a una densidad de llenado del 40% (tabla 1.25), es con fines biomédicos, específicamente en el crecimiento celular. Para realizar un crecimiento celular se necesita de una estructura o andamio en 3D y que contengan orificios o poros que varíen entre 100 a 500 μm , esto dependerá del tipo de crecimiento celular que se desee [55–57].

Para comprobar si los prototipos impresos, son útiles para realizar un crecimiento celular se analizó su estructura interna para esto se imprimió la oreja en un 45 y 75% como se ve en la figura 1.34. Luego se procedió a utilizar el microscopio OLYMPUS BX51M, las tomas conseguidas se encuentran en una escala de 200 μm .



Figura 1.33 – Impresión 3D de la oreja en un 45% y 75% . **Fuente:** Autor.

Las imágenes amplificadas obtenidas por el microscopio se pueden apreciar en las figuras 1.36, 1.37, 1.38 y 1.39.

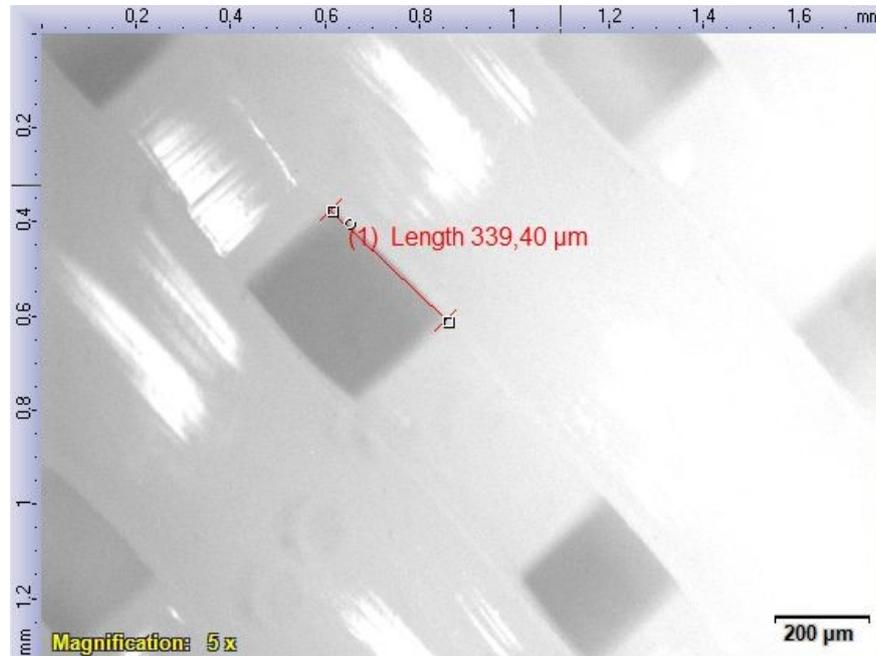


Figura 1.34 – Longitud del poro con geometría cuadrada, de la oreja impresa con PLA a una densidad de llenado del 40%. . Fuente: Autor.

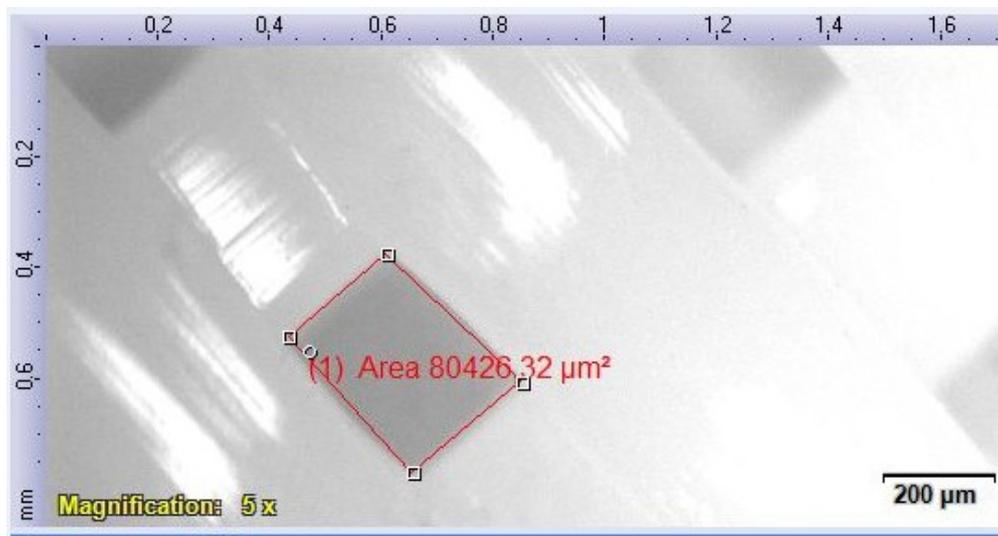


Figura 1.35 – Área del poro con geometría cuadrada, de la oreja impresa con PLA a una densidad de llenado del 40%. . Fuente: Autor.



Figura 1.36 – Longitud del poro con geometría cuadrada, de la oreja impresa con PLA/5MLO a una densidad de llenado del 40%. . Fuente: Autor.



Figura 1.37 – Longitud del poro con geometría cuadrada, de la oreja impresa con PLA/5MLO a una densidad de llenado del 40%. . Fuente: Autor.

Las dimensiones de los poros de las orejas impresas en un 45 y 75% no varían, se encuentran en un rango de 300 a 380 μm , por lo general se mantiene en ese rango de medida en toda su estructura, observando las figuras 1.35 y 1.37 podemos deducir que el MLO hace que el PLA se vuelva opaco, este suceso podemos también apreciar a simple vista.

A una densidad de llenado del 30% se pueden obtener andamios 3D con poros de 700 μm [57], por lo que se puede inferir que a medida que se aumenta la densidad de llenado las dimensiones de los poros de los andamios 3D disminuyen y viceversa.

1.7 Conclusiones.

- El Índice de fluidez (MFI) del PLA aumenta en un 46.84% con la presencia de 5phr de MLO, este incremento también va a depender de la temperatura que se utilice, es decir a mayor temperatura el MFI aumentara y viceversa.
- El PLA almacenado durante un periodo de 2 años en condiciones donde el material sea propenso a la humedad, sus valores de viscosidad a diferentes velocidades de corte y temperaturas de procesamiento se verán afectados, con una reducción de su viscosidad del 48.03% en el primer año y en el segundo año se evidencia una reducción del 93.79%. Esto no se aprecia con el MFI debido que los resultados obtenidos se encuentran en el rango que especifica el proveedor.
- Debido al aumento del MFI del PLA, por la presencia de los 5phr de MLO, la viscosidad también se ve afectada, produciendo una reducción del 57.87% de la viscosidad del PLA, esa disminución que provoca el MLO es por el efecto lubricante que tiene sobre las cadenas poliméricas del PLA.
- El PLA y PLA/5MLO al ser procesados a 210°C no se comportan como pseudoplástico siendo esta la principal razón para no poder obtener el ajuste al modelo reológico de viscosidad de Cross-WLF, en cambio a temperaturas de 190°C y 175°C si se pudo obtener las constantes reológicas del modelo de Cross-WLF.
- El PLA necesita una gran cantidad de torque para poder fundirse, pero al mezclarlo con los 5phr de MLO se aprecia una disminución de su torque máximo del 13.79%, esta reducción del torque máximo se debe a las características que tiene el MLO como lubricante hacia el PLA.
- El tiempo de degradación mecánica que tenga PLA, dependerá de la temperatura y del tiempo de ensayo. El efecto positivo que tiene el MLO hacia el PLA es la estabilidad térmica que le da, por lo que la degradación térmica del PLA mejorara a medida que se aumenta el contenido de MLO, los 5phr de MLO hace que el tiempo de degradación mecánica del PLA aumente un 0.69%.
- Se aplicó la técnica FDM (moldeo de deposición fundida), para la impresión 3D del prototipo de la oreja humana, se escogió este diseño de prototipo con fines biomédicos específicamente para el crecimiento celular.
- Al utilizar una densidad de llenado del 40% para la impresión 3D de los prototipos se obtuvieron poros de 300 a 380 μm , estos valores se encuentran en los rangos establecidos para realizar un crecimiento celular.
- De manera visual y microscópica se pudo evidenciar que el MLO opaca al PLA.

- Las constantes obtenidas del modelo reológico de Cross-WLF del PLA y PLA/5MLO, servirán como base de datos para futuros trabajos de investigación donde se requieran procesos de simulación de elementos finitos.

1.8 Recomendaciones.

- Almacenar el PLA en condiciones adecuadas para que sus propiedades reológicas como la viscosidad no se vean afectadas con el transcurso del tiempo. Estas condiciones pueden ser como sellado al vacío del material.
- El PLA después de dos años de haberlo obtenido y no se lo ha conservado en condiciones debidas se recomienda utilizar temperaturas no mayores a los 190°C para procesarlo.
- Realizar el respectivo secado del PLA antes de ejecutar un ensayo debido a la sensibilidad que tiene hacia la humedad.
- Tener precaución al momento de realizar la mezcla del PLA con los 5phr de MLO, en la extrusora (filabot), debido que el MLO tiene la facilidad de verterse en el interior de la máquina, por lo que puede provocar daños en su funcionamiento.

1.9 Trabajos Futuros.

- Realizar composites de PLA con fibras naturales utilizando como plastificante el MLO. Ejecutar las respectivas pruebas reológicas para caracterizar el material.
- Desarrollar una investigación para comprobar si el PLA después de dos años de haberlo conseguido es factible utilizarlo como materia prima para la inyección o extrusión, y analizar el impacto que tiene el MLO en su procesamiento.
- Realizar la caracterización de las propiedades mecánicas del PLA/5MLO y compararlo con las características de otros biopolímeros.
- Analizar si reduce la sensibilidad que tiene PLA hacia la humedad a medida que se incrementa el porcentaje de MLO.
- Comprobar si el PLA/5MLO es un material ideal para emplearlo en el campo de la biomedicina.

Referencias bibliográficas

- [1] C. Cobos, “Determinación de la posibilidad de la implementación de un nanocompuesto de PLA/MWCNTs para impresión 3D LOW COST FFF”, Máster, Universidad Politécnica De Valencia , Valencia, España, 2014.
- [2] A. E. Ñauta y M. R. Vergara, “Simulación de termofluidos de PLA natural y ABS en el proceso de impresión en 3D”, Máster, Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca, Ecuador, 2017.
- [3] C. Paltán, “Validación del sistema de inyección de un biomaterial compuesto PP-GAK mediante modelamiento CAD-CAE”, Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca, Ecuador, 2016.
- [4] L. Jiang y J. Zhang , “Biodegradable and Biobased Polymers ”, en Applied Plastics Engineering Handbook, Elsevier, 2017, pp. 127-143.
- [5] K. Sudesh and T. Iwata, “Sustainability of biobased and biodegradable plastics”, CLEAN - Soil Air Water, vol. 36, n. 5-6, pp. 433-442, jun. 2008.
- [6] B. Laycock et al., “Lifetime prediction of biodegradable polymers”, Prog. Polym. Sci., vol. 71, pp. 144-189, ago. 2017.
- [7] S. Li, X. Sun, H. Li, y S. Yan, “The crystallization behavior of biodegradable polymer in thin film ”, Eur. Polym. J., vol. 102, pp. 238-253, may 2018.
- [8] R. Scaffaro, F. Lopresti, y L. Botta, “PLA based biocomposites reinforced with *Posidonia oceanica* leaves”, *Compos. Part B Eng.*, vol. 139, pp. 1-11, abr. 2018
- [9] C. Li et al., “Extensional flow-induced hybrid crystalline fibrils (shish) in CNT/PLA *nanocomposite*” , *Carbon*, vol. 129, pp. 720-729, abr. 2018
- [10] J. Akindoyo, M. Beg, S. Ghazali, H. Heim, y M. Feldmann, “Impact modified PLA-hydroxyapatite composites – Thermo-mechanical properties”, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 107, pp. 326-333, abr. 2018
- [11] C. Sungkapreecha , M. Beily, J. Kressler , W. Focke, y R. Androsch , “Phase behavior of the polymer / drug system PLA/DEET: Effect of PLA molar mass on subambient liquid-liquid phase separation ”, *Thermochim. Acta*, vol. 660, pp. 77-81, feb. 2018.

- [12] R. Nasrin, S. Biswas, T. U. Rashid, S. Afrin, R. A. Jahan, P. Haque, and M. M. Rahman, "Preparation of chitin-PLA laminated composite for implantable application," vol. 2, no. 4, pp. 199–207, 2017-12.
- [13] J. Ferri, D. Garcia, L. Sánchez, O. Fenollar, and R. Balart, "The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly(lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends," vol. 147, pp. 60–68, 2016-08.
- [14] H. Wang and Q. Zhou, "Evaluation and failure analysis of linseed oil encapsulated self-healing anticorrosive coating," vol. 118, pp. 108–115, 2018-05.
- [15] J. M. Ferri, D. Garcia, N. Montanes, O. Fenollar, and R. Balart, "The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly(lactic acid)-based formulations: Maleinized linseed oil as plasticizer in PLA formulations," vol. 66, no. 6, pp. 882–891, 2017-06.
- [16] J. A. Arévalo, "Análisis de la variación de la temperatura de degradación, índice de fluidez y el torque máximo del polietileno de alta densidad en mezclas de material puro con pigmentos y material reciclado," 2016.
- [17] M. G. Méndez, M. Núñez, and J. Solorza, *Introducción a la reología*, 1st ed. Instituto Politécnico Nacional, 2001, vol. 1.
- [18] X. Zhang, M. Espiritu, A. Bilyk, and L. Kurniawan, "Morphological behaviour of poly(lactic acid) during hydrolytic degradation," vol. 93, no. 10, pp. 1964–1970, 2008-10.
- [19] D. Askeland, J. Romo Muñoz, P. Fulay, W. Wright, and J. Hernández, "Materiales poliméricos," in *Ciencia e ingeniería de materiales*, sexta ed. Cengage Learning, pp. 601–603.
- [20] W. Smith and J. Hashemi, "Materiales poliméricos." in *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, cuarta ed. McGraw-Hill, pp. 468–576.
- [21] J. Montes, F. Gómez, and J. Cintas, "Materiales poliméricos," in *Ciencia e ingeniería de los materiales*, primera ed. Paraninfo, pp. 9–10.
- [22] L. Avérous and E. Pollet, "Biodegradable polymers," in *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*, L. Avérous and E. Pollet, Eds. Springer London, 2012, pp. 13–39.
- [23] S. Karlsson and A. Albertsson, "Biodegradable polymers and environmental interaction," vol. 38, no. 8, pp. 1251–1253, 1998-08.
- [24] "Biodegradable polymers for industrial applications."
- [25] X. Zhang, M. Espiritu, A. Bilyk, and L. Kurniawan, "Morphological behaviour of poly(lactic acid) during hydrolytic degradation," vol. 93, no. 10, pp. 1964–1970, 2008-10.
- [26] R. A. Gross, "Biodegradable polymers for the environment," vol. 297, no. 5582, pp. 803–807, 2002-08-02.

- [27] L. Sin, A. Rahmat, and W. Rahman, *Polylactic acid: PLA biopolymer technology and applications*, first edition ed., ser. Plastics design library. Elsevier, WA, 2013.
- [28] E. A. Segura, “Diseño, caracterización y comportamiento en servicio de materiales basados en ácido poliláctico (PLA) con potencial utilidad en el empaquetado de alimentos,” 2016.
- [29] T. Hideto, R. Auras, L. Tak, and S. Selke, *Poly(lactic acid) : Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, 1st ed., ser. Wiley Series on Polymer Engineering and Technology. Wiley, 2010-09-16, vol. 1.
- [30] R. Malinowski, “Mechanical properties of PLA/PCL blends crosslinked by electron beam and TAIC additive,” vol. 662, pp. 91–96, 2016-10.
- [31] C. Zhang, T. Garrison, S. Madbouly, and M. Kessler, “Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites,” vol. 71, pp. 91–143, 2017-08.
- [32] M. Gupta, *Practical guide to vegetable oil processing*, 2nd ed. Elsevier, 2017.
- [33] A. Carbonell, D. Garcia, F. Dominici, L. Torre, L. Sanchez, and R. Balart, “PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil,” vol. 91, pp. 248–259, 2017-06.
- [34] D. Echeverri, W. Perez, and L. Rios, “Maleinization of soybean oil glycerides obtained from biodiesel-derived crude glycerol,” vol. 90, no. 12, pp. 1877–1882, 2013-12.
- [35] L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, C. Sammon, R. Balart, and S. Torres-Giner, “Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil,” vol. 111, pp. 878–888, 2018.
- [36] S. Kumar, “Rheological characterization,” in *Biogas*. InTech, 2012, pp. 63–75.
- [37] M. Shaw, *Introduction to polymer rheology*. Wiley, 2012.
- [38] M. Tanzi and S. Farè, “Rheometry of polymeric biomaterials,” in *Characterization of polymeric biomaterials*, primera ed., ser. Woodhead Publishing series in biomaterials, M. Tanzi and S. Farè, Eds. Elsevier, Woodhead Publishing, 2017, pp. 225–260.
- [39] A. J. Beltrán, “Estudio técnico e implementación del laboratorio de análisis de polímeros para el Área de ciencia y tecnología de la universidad politécnica salesiana sede cuenca,” 2014-09.
- [40] T. Osswald, “Melt rheology,” in *Understanding Polymer Processing: Processes and Governing Equations*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2017, pp. 61–76.
- [41] T. Osswald and N. Rudolph, “Generalized newtonian fluid (GNF) models.” in *Polymer rheology: fundamentals and applications*. Hanser, 2014, pp. 59–71.

- [42] B. Morris, "Rheology of polymer melts," in *The science and technology of flexible packaging: multilayer films from resin and process to end use*. Elsevier, 2016, pp. 121–148.
- [43] (2018-04-12) Using a torque rheometer to characterize flow in poly(vinyl chloride) composites. [Online]. Disponible en: <http://www.4spepro.org/view.php?source=003287-2010-11-03>
- [44] M. Uribe and P. Mehrenberger, *Los polímeros: síntesis, caracterización, degradación y reología*, 1st ed. Instituto Politécnico Nacional, 1996, vol. 1.
- [45] J. Agassant, *Polymer processing: principles and modeling*, 2nd ed. Hanser Publishers ; Hanser Publications, 2017.
- [46] X. Zhang, M. Espiritu, A. Bilyk, and L. Kurniawan, "Morphological behaviour of poly(lactic acid) during hydrolytic degradation," vol. 93, no. 10, pp. 1964–1970, 2008-10.
- [47] D. Rasselet, A. Ruellan, A. Guinault, G. Miquelard-Garnier, C. Sollogoub, and B. Fayolle, "Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties," vol. 50, pp. 109–116, 2014-01.
- [48] D. M. Kalaskar, "3d printing in medicine," 2017.
- [49] C. Chua, C. Wong, and W. Yeong, *Standards, quality control, and measurement sciences in 3D printing and additive manufacturing*. Academic Press, an imprint of Elsevier.
- [50] "Functional 3d tissue engineering scaffolds: materials, technologies, and applications," 2017.
- [51] El tiempo en cuenca, ecuador - worldmeteo.
- [52] S. Bhasney, R. Patwa, A. Kumar, and V. Katiyar, "Plasticizing effect of coconut oil on morphological, mechanical, thermal, rheological, barrier, and optical properties of poly(lactic acid): A promising candiyar for food packaging: RESEARCH ARTICLE," vol. 134, no. 41, p. 45390, 2017-11-05.
- [53] A. Orue, A. Eceiza, and A. Arbelaiz, "Preparation and characterization of poly(lactic acid) plasticized with vegetable oils and reinforced with sisal fibers," vol. 112, pp. 170–180, 2018-02.
- [54] S. Ashter, "Extrusion of biopolymers," in *Introduction to bioplastics engineering*, primera ed. Elsevier, 2016, pp. 211–225.
- [55] C. Zhu, T. Liu, and F. Qian, "3d printed functional nanomaterials for electrochemical energy storage," vol. 15, pp. 107–120, 2017-08.
- [56] S. Lee, W. Zhu, M. Nowicki, and G. Lee, "3d printing nano conductive multi-walled carbon nanotube scaffolds for nerve regeneration," vol. 15, no. 1, p. 016018, 2018-02-01.
- [57] F. Senatov, K. Niaza, and M. Zadorozhnyy, "Mechanical properties and shape memory effect of 3d-printed PLA-based porous scaffolds," vol. 57, pp. 139–148, 2016-04.

Anexos

A Programación en Matlab para el ajuste al modelo reológico de Cross-WLF.

```
1 function [fitresult , gof] = createFit(x, y)
2 %CREATEFIT(X,Y)
3 % Creamos un ajuste a Cross-WLF.
4 % Datos para el ingreso:
5 % X Entrada: x velocidad de Corte
6 % Y Salida: y viscosidad
7 % Salida:
8 % Una figura que representa el ajuste de Datos.
9
10 %cargamos los valores de X,Y
11 [xData , yData] = prepareCurveData( x, y );
12
13 % Configuramos el tipo de ajuste y las opciones.
14 ft = fittype( 'no/(1+((no*x)/(a)).^(1-c))', 'independent', 'x', '
    dependent', 'y' );
15 opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
16 opts.Display = 'Off';
17 opts.Robust = 'Bisquare';
18 opts.StartPoint = [0.0971317812358475 0.823457828327293];
19
20 % Ajustar el modelo a los datos.
21 [fitresult , gof] = fit( xData , yData , ft , opts)
22
23 % Crear una figura
24 figure( 'Name', 'Shear Rate vs Viscosity' );
25
26 % Imprimir los datos obtenidos
27 subplot( 2, 1, 1 );
28 plot(xData ,yData , 'o', 'MarkerSize',5, 'Color', [0 0 1], '
    MarkerFaceColor', [0 0 1])
29 hold on
30 plot(fitresult)
31 legend('Shear Rate vs Viscosity', 'Fit', 'Location', 'NorthEast' )
    ;
32 % Dar nombre de los ejes
33 xlabel( 'Shear Rate (1/s)' );
```

```

34 ylabel( 'Viscosity (Pa\cdots)' );
35 axis([0 x(10) 0 y(1)])
36 grid on
37
38 % Imprimir residuals.
39 subplot( 2, 1, 2 );
40 h = plot(fitresult , xData , yData , 'residuals' );
41 legend( h, 'Shear Rate vs Viscosity - residuals', 'Zero Line', '
      Location', 'NorthEast' );
42 % Dar nombre de los ejes
43 xlabel( 'x' );
44 ylabel( 'y' );
45 axis([0 x(10) -inf inf])

```

La programación que estamos indicando fue tomado de la tesis de Paltán [3], donde también obtiene el η_0 de manera experimental, el ajuste al modelo de Cross-WLF que obtiene de sus datos reológicos es ideal, siendo esta una de las principales razones para ocupar está programación.

B Ajuste de curvas al Modelo reológico de Cross-WLF.

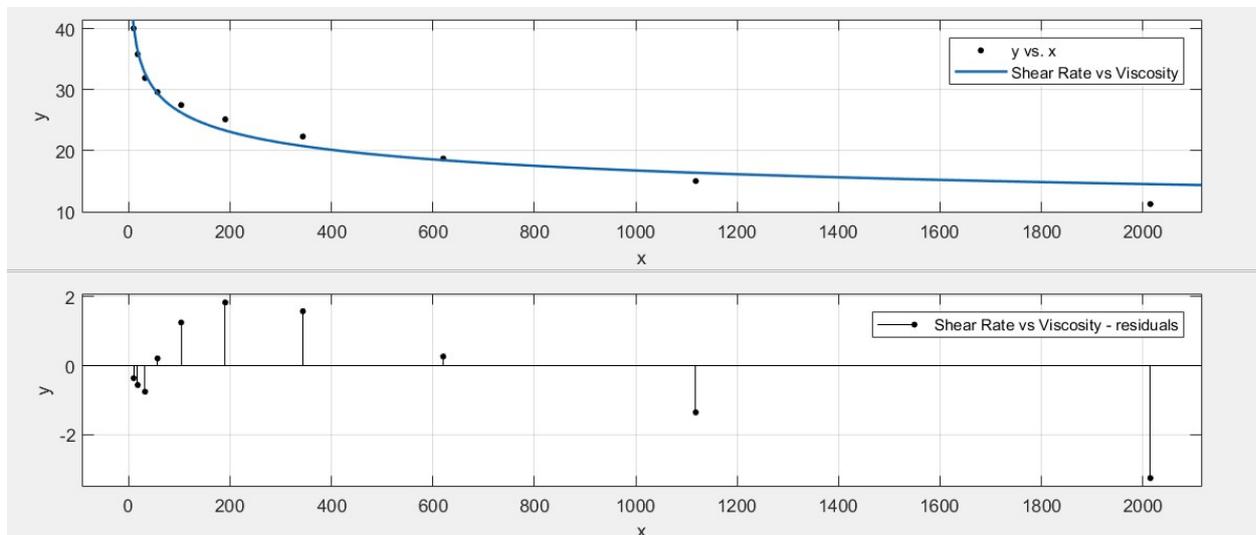


Figura B.1 – Ajuste del PLA a 190°C. Fuente: Autor

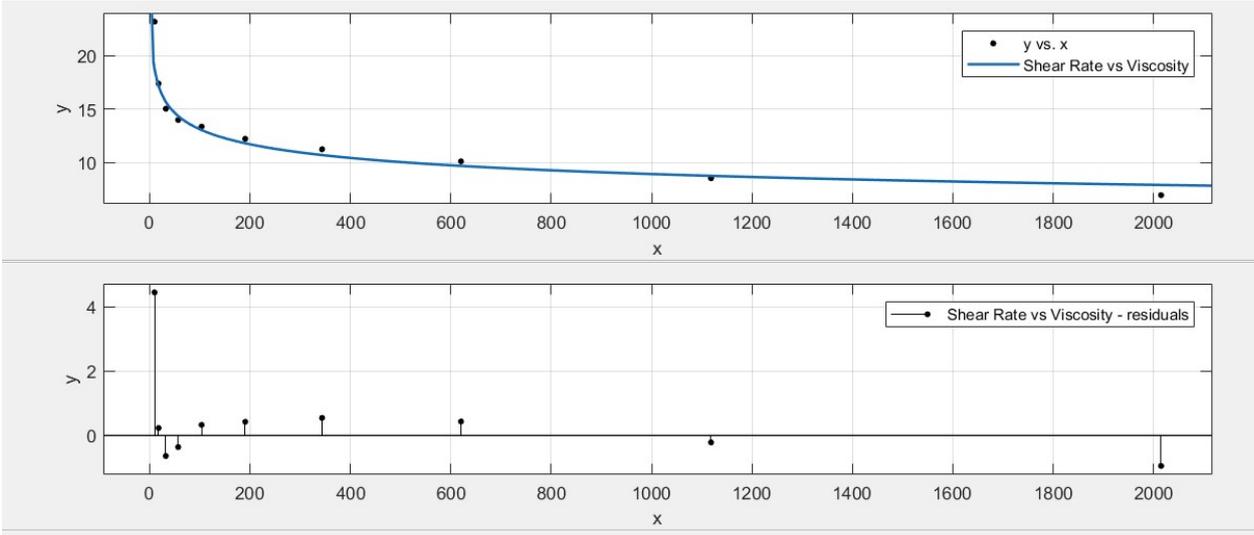


Figura B.2 – Ajuste del PLA/MLO a 190°C Fuente: Autor

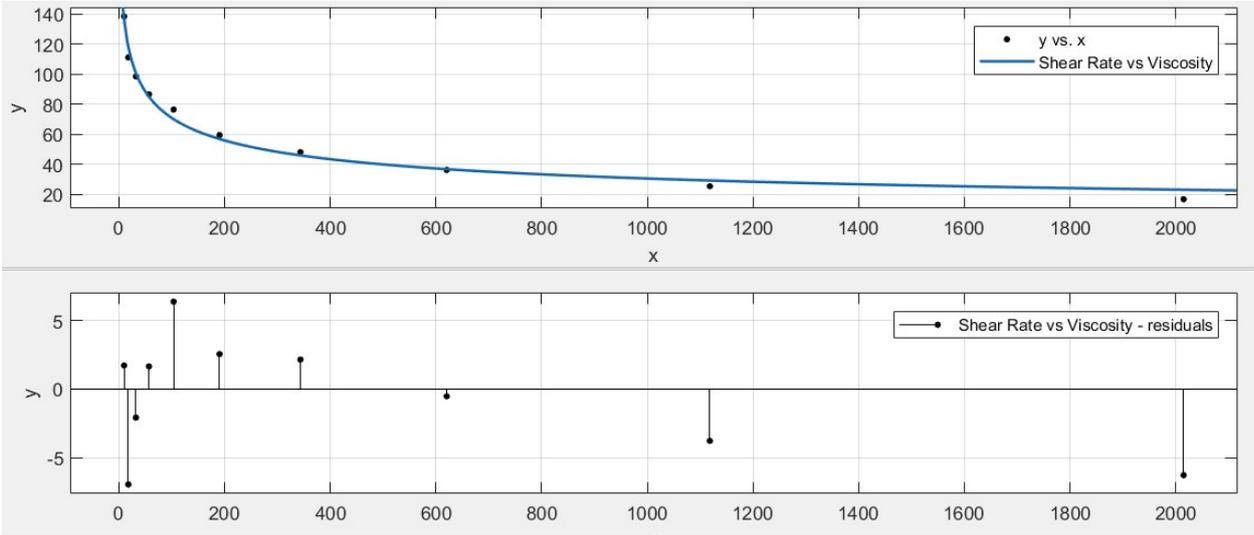


Figura B.3 – Ajuste del PLA a 175°C Fuente: Autor

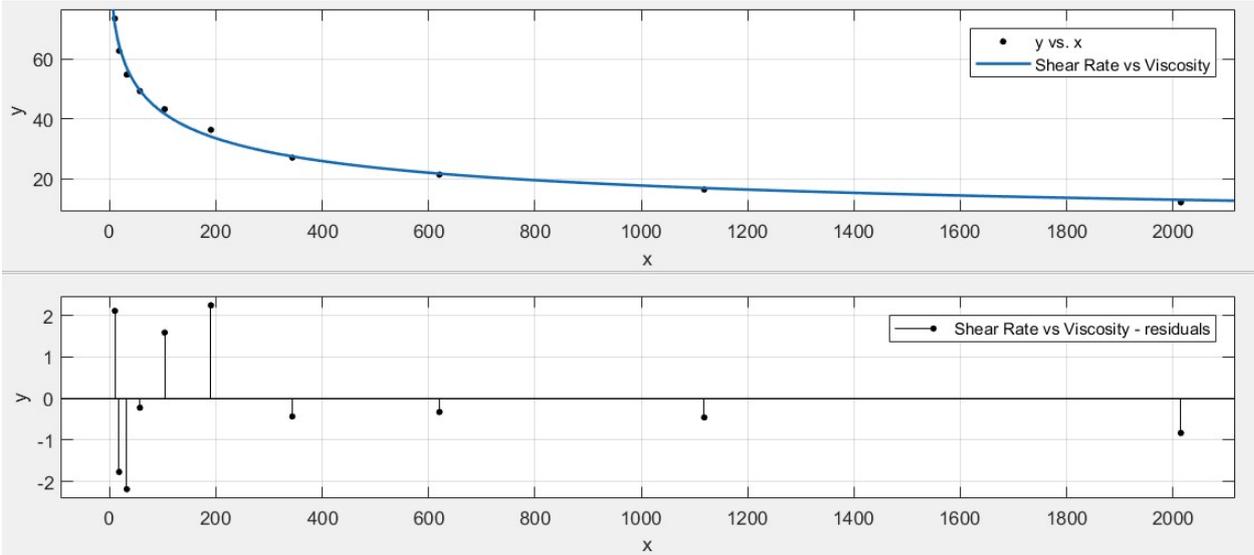
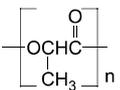
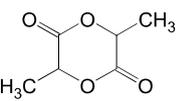


Figura B.4 – Ajuste del PLA/MLO a 175°C Fuente: Autor

C Datos relevantes del PLA

PLA poly(lactic acid)

PARAMETER	UNIT	VALUE	REFERENCES
GENERAL			
Common name	-	poly(lactic acid)	
CAS name	-	poly[oxy(1-methyl-2-oxo-1,2-ethanediy)]; 1,4-dioxane-2,5-dione, 3,6-dimethyl-, homopolymer	
Acronym	-	PLA	
CAS number	-	51063-13-9, 26680-10-4, 34346-01-5	
Formula			
HISTORY			
Person to discover	-	Carother, W H; Dourough, G L; Van Natta F J. Filachione, E M	Carother, W H; Dourough, G L; Van Natta F j, J. Am. Chem. Soc., 54, 761-72, 1932; Filachione, E M, US Patent 2,396,994, USA, Mar. 19, 1946.
Date	-	1932, 1946	
Details	-	first synthesis by DuPont scientists; lactic acid was polymerized in the presence of p-toluenesulfonic acid	
SYNTHESIS			
Monomer(s) structure	-		
Monomer(s) CAS number(s)	-	4511-42-6	
Monomer(s) molecular weight(s)	dalton, g/mol, amu	144.13	
Monomer ratio	-	100% or less (in blends)	
Concentration of L-lactide	%	94-98	
Formulation example	-	lactic acid and tin catalyst	
Method of synthesis	-	lactic acid is heated at 150°C to obtain oligomeric PLA (polymerization degree: 1-8). Oligomers are heated at 180°C under vacuum for 5 hours to give PLA having molecular weight of 100,000	Bastioli, C, Handbook of Biodegradable Polymers, Rapra, 2005.
Temperature of polymerization	°C	150-180	
Time of polymerization	h	5	
Pressure of polymerization	Pa	vacuum	
Catalyst	-	tin	
Number average molecular weight, M_n	dalton, g/mol, amu	74,000-660,000	
Mass average molecular weight, M_w	dalton, g/mol, amu	80,000-380,000; 4000-6000 (DL); 100000 (L)	
Polydispersity, M_w/M_n	-	1.5-3.79	Bastioli, C, Handbook of Biodegradable Polymers, Rapra, 2005.

PLA poly(lactic acid)

PARAMETER	UNIT	VALUE	REFERENCES
STRUCTURE			
Crystallinity	%	20-47; 25-70 (L-PLA); 10-20 (film); 65 (fiber), 20-36 (DSC); 20-44 (WAXD)	Bastioli, C, Handbook of Biodegradable Polymers, Rapra, 2005; Rudnik, E; Briassoulis, D, Ind. Crops Prod., 33, 648-58, 2011; Tsai, C-C; Wu, R-J; Cheng, H-Y; Li, S-C; Siao, Y-Y; Kong, D-C; Jang, G-W, Polym. Deg. Stab., 95, 1292-98, 2010.
Cell type (lattice)	-	orthorhombic (α), hexagonal (α'), trigonal (β), monoclinic (γ)	
Cell dimensions	nm	a:b:c=1.06:0.61:2.88 (orthorhombic, α); a=b:c=1.052:0.88 (trigonal, β); a:b:c=0.995:0.625:0.88 (monoclinic, γ)	Johnson, C M; Sugiharto, A B; Roke, S, Chem. Phys. Lett., 449, 191-95, 2007; Lin, T T; Liu, X Y; He, C, Polymer, 51, 2779-85, 2010.
Polymorphs	-	α , α' , β , γ	Kalish, J P; Zeng, X; Yang, X; Hsu, S L, Polymer, in press, 2011.
Lamellae thickness	nm	2.03-28.6	Tsai, C-C; Wu, R-J; Cheng, H-Y; Li, S-C; Siao, Y-Y; Kong, D-C; Jang, G-W, Polym. Deg. Stab., 95, 1292-98, 2010.
Avrami constants, k/n	-	n=1.8-2.3	Tsai, C-C; Wu, R-J; Cheng, H-Y; Li, S-C; Siao, Y-Y; Kong, D-C; Jang, G-W, Polym. Deg. Stab., 95, 1292-98, 2010.
COMMERCIAL POLYMERS			
Some manufacturers	-	Cargill; Durect	
Trade names	-	PLA; Lactel	
PHYSICAL PROPERTIES			
Density at 20°C	g cm ⁻³	1.21-1.29	
Refractive index, 20°C	-	1.35-1.45	
Transmittance	%	2.2	
Melting temperature, DSC	°C	164-178; 180-184 (L-PLA)	Bastioli, C, Handbook of Biodegradable Polymers, Rapra, 2005.
Decomposition temperature	°C	>200	
Glass transition temperature	°C	55-75	Bastioli, C, Handbook of Biodegradable Polymers, Rapra, 2005.
Specific heat capacity	J K ⁻¹ kg ⁻¹	540-600	
Heat of fusion	kJ mol ⁻¹	146	
Vicat temperature VST/A/50	°C	55-60	
Enthalpy of fusion	J g ⁻¹	21.9-43.8	
Hansen solubility parameters, dD, dP, dH	(J cm ⁻³) ^{0.5}	18.50, 9.70, 6.0	Agrawal, A; Saran, A D; Rath, S S; Khanna, A, Polymer, 45, 8603-12, 2004.
Radius of interaction	(J cm ⁻³) ^{0.5}	13.53	Agrawal, A; Saran, A D; Rath, S S; Khanna, A, Polymer, 45, 8603-12, 2004.
Hildebrand solubility parameter	MPa ^{0.5}	calc.=19.2-20.3; exp.=19.0-21.0	Auras, R; Harte, B; Selke, S, Antec, 2862-6, 2003.
Surface resistivity	ohm	1.9E11	Khoddami, A; Avinc, O; Ghahremanzadeh, F; Prog. Org. Coat., in press, 2011.
Permeability to nitrogen, 25°C	cm ³ cm ⁻³ cmHg ⁻¹ x 10 ⁴	2.2	Bao, L; Dorgan, J R; Knauss, D; Hait, S; Oliveira, N S; Maruccho, I M, J. Membrane Sci., 166-172, 2006.

PLA poly(lactic acid)

PARAMETER	UNIT	VALUE	REFERENCES
Permeability to oxygen, 25°C	cm ³ cm ⁻³ cmHg ⁻¹ x 10 ⁴	2.2-4.9	Bao, L; Dorgan, J R; Knauss, D; Hait, S; Oliveira, N S; Maruccho, I M, J. Membrane Sci., 166-172, 2006.
Permeability to water vapor, 25°C	cm ³ m ⁻² 24h ⁻¹	110	Zenkiewicz, M; Richert, J; Rytlewski, P; Moraczewski, K; Stepoczynska, M; Karasiewicz, T, Polym. Test., 28, 412-18, 2009.
Diffusion coefficient of nitrogen	cm ² s ⁻¹ x10 ⁸	2.4	Bao, L; Dorgan, J R; Knauss, D; Hait, S; Oliveira, N S; Maruccho, I M, J. Membrane Sci., 166-172, 2006.
Diffusion coefficient of oxygen	cm ² s ⁻¹ x10 ⁸	5.6-7.6	Bao, L; Dorgan, J R; Knauss, D; Hait, S; Oliveira, N S; Maruccho, I M, J. Membrane Sci., 166-172, 2006.
MECHANICAL & RHEOLOGICAL PROPERTIES			
Tensile strength	MPa	52-72; 27-41 (DL); 55-82 (L)	
Tensile modulus	MPa	2700-16000	
Tensile stress at yield	MPa	65.6-77	Carrasco, F; Pages, P; Gamez-Perez, J; Santana, O O; Maspoch, M L, Polym. Deg. Stab., 95, 116-25, 2010.
Tensile creep modulus, 1000 h, elongation 0.5 max	MPa	48-70	
Elongation	%	4-6; 3-10 (DL); 5-10 (L)	
Tensile yield strain	%	2.4-10	
Flexural strength	MPa	83	
Flexural modulus	MPa	1,000-3,800	
Young's modulus	MPa	3,700-4,100	
Izod impact strength, notched, 23°C	J m ⁻¹	13-24.6	
Tenacity (fiber)	cN tex ⁻¹	32-36	
Intrinsic viscosity, 25°C	dl g ⁻¹	0.15-1.2	
Melt index, 230°C/3.8 kg	g/10 min	3-30	
Water absorption, equilibrium in water at 23°C	%	0.5	
CHEMICAL RESISTANCE			
Alcohols	-	poor	
Aromatic hydrocarbons	-	poor	
Esters	-	poor	
Greases & oils	-	good	
Halogenated hydrocarbons	-	poor	
Ketones	-	poor	
Good solvent	-	acetone, benzene, chloroform, m-cresol, dichloromethane, dioxane, DMF, ethyl acetate, isoamyl alcohol, toluene, xylene	
FLAMMABILITY			
Limiting oxygen index	% O ₂	19; 23-26 (with flame retardant)	
Heat release	kW m ⁻²	427	Wei, L-L; Wang, D-Y; Chen, H-B; Chen, L; Wang, X-L; Wang, Y-Z, Polym. Deg. Stab., in press, 2011.

PLA poly(lactic acid)

PARAMETER	UNIT	VALUE	REFERENCES
NBS smoke chamber	m ² kg ⁻¹	63	
Char at 500°C	%	0-1.4; 1.4-3.2 (with flame retardant)	Wei, L-L; Wang, D-Y; Chen, H-B; Chen, L; Wang, X-L; Wang, Y-Z, Polym. Deg. Stab., in press, 2011.
Heat of combustion	J g ⁻¹	19,000	Perepelkin, K E, Fibre Chem., 34, 2, 2002.
UL 94 rating	-	V-0 (FR)	
WEATHER STABILITY			
Depth of UV penetration	μm	bulk erosion	
Important initiators and accelerators	-	nano-titanium dioxide	
Products of degradation	-	double bonds, chain cleavage	
Stabilizers	-	Phenolic antioxidant: pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate); HAS: decanedioic acid, bis(2,2,6,6-tetramethyl-1-(octyloxy)-4-piperidinyl) ester, reaction products with 1,1-dimethylethylhydroperoxide and octane; Phosphite: bis(2-ethylhexyl)phosphite	
BIODEGRADATION			
Typical biodegradants	-	composting: complete fragmentation in 15 days; degradation complete in 4.8 years at 25°C; lipases from <i>Cryptococcus sp.</i> and proteases from <i>Bacillus</i> strains	Hartmann, M; Whiteman, N, Antec, 4-8, 2001; Kawai, F; Nakadai, KK; Nishioka, E; Nakajima, H; Ohara, H; Masaki, Iefuji, H, Polym. Deg. Stab., 96, 1343-48, 2011.
TOXICITY			
NFPA: Health, Flammability, Reactivity rating	-	1/1/0	
Carcinogenic effect	-	not listed by ACGIH, NIOSH, NTP	
Oral rat, LD ₅₀	mg kg ⁻¹	>5,000	
Skin rabbit, LD ₅₀	mg kg ⁻¹	>2,000	
ENVIRONMENTAL IMPACT			
Aquatic toxicity, <i>Daphnia magna</i> , LC ₅₀ , 48 h	mg l ⁻¹	1,000	
Power consumption for production	MJ kg ⁻¹	92 (fiber)	Perepelkin, K E, Fibre Chem., 34, 2, 2002.
CO ₂ liberation	kg kg ⁻¹	4.1-6.5	Perepelkin, K E, Fibre Chem., 34, 2, 2002.
PROCESSING			
Typical processing methods	-	extrusion, extrusion coating, injection molding, microcellular foaming, spinning	
Preprocess drying: temperature/time/residual moisture	°C/h/%	80 (vac)/8/	
Processing temperature	°C	220-255 (extrusion); 280-300 (fibers)	
Processing pressure	MPa	82 (injection)	
Process time	min		

PLA poly(lactic acid)

PARAMETER	UNIT	VALUE	REFERENCES
Additives used in final products	-	Plasticizers: polyethylene glycol, polypropylene glycol, partial fatty ester, glucose monoester, citrate, adipate and azelate esters, epoxidized soybean oil, acetylated coconut oil, linseed oil, acetyl tributyl citrate, glycerol triacetate, glycerol tripropionate; Antistatics: ethoxylated fatty amines, polyethylene glycol ester, quaternary ammonium salt; Antiblocking: diatomaceous earth, talc; Slip: erucamide	
Applications	-	clip, envelope with window, fabrics, fibers, film, sheet, shopping bag, synthetic paper, trash bag	
Outstanding properties	-	sustainable, biodegradable	
BLENDS			
Suitable polymers	-	chitosan, PC, PCL, PEG, PET, PR, PVP, starch	
ANALYSIS			
FTIR (wavenumber-assignment)	cm ⁻¹ /-	C=O – 1748; reference – 1451	Rudnik, E; Briassoulis, D, Ind. Crops Prod., 33, 648-58, 2011.
Raman (wavenumber-assignment)	cm ⁻¹ /-	C-O – 1128; C-C – 1044	Yang, X; Kang, S; Yang, Y; Aou, K; Hsu, S L, Polymer, 45, 4241-48, 2004.
NMR (chemical shifts)	ppm	C NMR: C=O – 170.8; -CH – 70.5; -CH ₃ – 18.1	Zhang, X; Espiritu, M; Bilyk, A; Kurniawan, L, Polym. Deg. Stab., 93, 1964-70, 2008.

D Muestras del PLA Y PLA/5MLO procesado a diferentes temperaturas.



Figura D.1 – PLA procesado a 210°C Fuente: *Autor*



Figura D.2 – PLA/5MLO procesado a 210°C Fuente: *Autor*



Figura D.3 – PLA procesado a 190°C Fuente: *Autor*



Figura D.4 – PLA/5MLO procesado a 190°C Fuente: *Autor*



Figura D.5 – PLA procesado a 175°C **Fuente:** *Autor*



Figura D.6 – PLA/5MLO procesado a 175°C **Fuente:** *Autor*