



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
DOCTORADO EN DISEÑO, FABRICACIÓN Y GESTIÓN
DE PROYECTOS INDUSTRIALES

**“Caracterización de nano compuestos a base de
nanotubos de carbono y fibras para aplicaciones
en tecnologías aditivas (impresión 3D)”**

Autor:

Christian Mauricio Cobos Maldonado

Dirigida por:

Dr. Santiago Ferrándiz Bou

Dr. Luis Garzón Muñoz

Valencia, Spain

Julio, 2021

Dedicado a mi familia

A mi Madre

“El conocimiento es poder”

(Francis Bacon)

Agradecimientos

Primeramente, quiero agradecer a la Universidad Politécnica Salesiana por el apoyo incondicional brindado antes y durante el desarrollo de la tesis de doctorado, por haber confiado en mi persona.

También quiero agradecer a mis directores de tesis, Doctor Santiago Ferrándiz Bou y al Doctor Luis Eduardo Garzón Muñoz, quienes son pilares fundamentales en mi formación como investigador y por todos los conocimientos brindados para el desarrollo del proyecto de investigación.

UN agradecimiento fraterno al catedrático el PhD Juan López Martínez, por su apoyo y consejos en los momentos justos, Gracias Juan.

De igual manera agradezco a los Doctores Octavio Ángel Fenollar Gimeno y Emilio Rayón Encinas por el apoyo y aporte de conocimientos impartidos durante el desarrollo del proyecto. Gracias profe Tayo y profe Emilio.

Agradezco al Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) de la Universitat Politècnica de València (UPV), donde se desarrolló el proyecto de investigación.

Unas muchas gracias a todo el equipo que conforma el Instituto Tecnológico de Materiales de la UPV, por hacerme sentir uno más de esa gran familia y estar siempre y en todo momento con el apoyo incondicional.

Gracias a todos mis amigos que siempre estuvieron presentes durante las travesías en las estancias de Investigación, Martín Rubiño, Miguel Ponce, René Guillen, Pablo Caarpio.

Agradezco de igual manera a mis amigos incondicionales Luis López y Eugenio Cárdenas por toda la ayuda brindada durante el proceso de desarrollo de la tesis.

A mi familia en especial a mi madre Mónica por hacer posible que yo haya llegado a donde estoy gracias a su apoyo y cariño, Gracias a mis tíos Carlos Cobos, Mercedes Maldonado, Patricio Maldonado y Ximena Orellana y a mi abuelito Augusto Maldonado por siempre estar pendiente de mí con sus frases exactas en los momentos difíciles. De igual manera agradezco a mis hermanos Priscila y Santi, como a mis primos Karla y Mateo, por hacer que la vida sea divertida y apoyarme para salir adelante.

Agradezco a mi padre Diego Cobos por el apoyo brindado y darme el apoyo para seguir en esta travesía.

Un agradecimiento fraterno a mi hermano Valenciano entrañable, Carlos Mínguez, por todos los consejos y enseñanzas que me supo brindar durante el desarrollo de la tesis.

A mi tío Santiago Celleri Cobos, por el apoyo que me brindo desde que empezó

toda esta locura cuando viaje por primera vez a la maestría en 2013, siempre gracias tío.

Un agradecimiento muy especial a Silvia Velecela, por todo el amor, el apoyo y por siempre cuidarme las espaldas desde que empezó todo este reto, y estar pendiente siempre.

Abstract

“Characterization of carbon nanotube and fiber-based nanocomposites for applications in additive technologies (3D printing)”.

The aim of this PhD thesis is the study, development and characterization of biodegradable and biocompatible polymeric-based nanomaterials, such as polylactic acid (PLA). Those nano materials are loaded with multiwalled carbon nanotubes (MWCNT's) and Halloysite nanotubes (HNT's) in order to determine the thermal, rheological and mechanical characteristics and their applications in different areas of additive manufacturing. The addition of nanofiller in the polymeric matrix stiffened the material. Thus, in order to modify its stiffness, a study was carried out on the addition of vegetable plasticizer maleonized linseed oil (MLO) in the nanocomposites, obtained by mixing, by means of a co-rotating twin-screw extruder. In the first stage, PLA is mixed with MWCNTs and HNTs, with contents 0.5wt.%, 0.75wt.% y 1wt. % by weight, which was obtained by melting in a co-rotating twin-screw extruder. Then, the nanomaterials were characterized,

the viscosity of the nanocomposites produced by capillary rheometry was obtained and the fluidity index analysis was carried out. During the second stage and in order to improve the fluidity of the nanomaterials, an analysis was made on the influence maleonized linseed oil (MLO) has a lubricant on the thermal, rheological and morphological properties. In order to do so, the same techniques used during the first stage were used: DSC, Capillary Rheometry, MFI. Additionally, field emission electron microscopy (FESEM) was used to analyse the morphology of the composites, with cryogenized samples. Hereafter, morphological tests of the material were conducted by FESEM. Mechanical tests were also performed on injected samples. Moreover, the printed samples were analysed using filament previously obtained by means of a FILABOT EX2 FILAMENT EXTRUDER extruder. More samples were also printed on a Tumaker NX Pro Pellets 3D printer, which were tested for tensile, flexural and resilience. Finally, developing this PhD thesis increases the technological possibilities of nanocomposites in 3D printing applications. This is due to the encouraging results of materials with high chances of being used both in the industrial and surgical fields

Resumen

“Caracterización de nano compuestos a base de nanotubos de carbono y fibras para aplicaciones en tecnologías aditivas (impresión 3D)”

El objetivo de la presente tesis de doctoral es el estudio, desarrollo y caracterización de nano materiales con base polimérica biodegradable y biocompatible como el ácido poliláctico (PLA), cargados con nano tubos de carbono de pared múltiple (MWCNT's) y nano tubos de Halloysita (HNT's), para determinar las características térmicas, reológicas y mecánicas y sus aplicaciones en diferentes áreas de la fabricación aditiva. La adición de nano carga en la matriz polimérica rigidizo el material, por tal motivo para modificar su rigidez, se llevó a cabo el estudio de la incorporación de plastificante vegetal aceite de linaza maleonizado (MLO) en los nano compuestos, los cuales se obtuvieron por mezclado por extrusora de doble husillo co-rotante. En la primera etapa se realiza la mezcla de PLA con MWCNTs y HNTs, con contenidos de 0.5wt. %, 0.75wt. % y 1wt. % en peso, el cual se obtuvo mediante fusión en una extrusora de doble tornillo co-rotativa. Se

caracterizaron los nano materiales, se obtuvo la viscosidad de los nano compuestos obtenidos en reometría capilar y se ejecutó también el análisis del Índice de fluidez Durante la segunda etapa y con el fin de mejorar la fluidez de lo nano materiales, se analizó la influencia del aceite de linaza maleinizado (MLO) como lubricante en las propiedades térmicas, reológicas y morfológicas, para lo cual se ocuparon las mismas técnicas utilizadas en la primera etapa DSC, Reometría Capilar, MFI, y adicionalmente para analizar la morfología de los compuestos se utilizó microscopia electrónica de emisión de campo (FESEM), con muestras criogenizadas. Se realizaron pruebas morfológicas del material realizadas por FESEM, y también se realizaron pruebas mecánicas con probetas inyectadas. Además se analizaron las probetas impresas partiendo de filamento previamente obtenido por medio de un extrusor FILABOT EX2 FILAMENT EXTRUDER. También se realizó la impresión de probetas en una impresora 3D Tumaker NX Pro Pellets, los cuales se los realizo ensayos de tracción, flexión y resiliencia. Con el desarrollo de esta tesis de doctorado, se aumentan las posibilidades tecnológicas de los nanocompuestos en aplicaciones de impresión 3D. Siendo resultados alentadores de materiales con altas posibilidades de ser utilizados tanto en el ámbito industrial como en el ámbito quirúrgico.

Resum

“Caracterització de nano compuestos a base de nanotubs de carboni i fibres per a aplicacions en tecnologies additives (impressió 3D)”

L'objectiu de la present tesi de doctoral és l'estudi, desenvolupament i caracterització de nano materials amb base polimèrica biodegradable i biocompatible com l'àcid polilàctic (PLA), carregats amb nano tubs de carboni de paret múltiple (MWCNT s) i nano tubs de halloysita (HNT s), per a determinar les característiques tèrmiques, reològiques i mecàniques i les seves aplicacions en diferents àrees de la fabricació additiva. L'addició de nano càrrega en la matriu polimèrica elevar la rigidesa del material, per tal motiu i per modificar la seva rigidesa, es va dur a terme l'estudi de la incorporació de plastificant vegetal oli de llinosa maleonizat (MLO) en els nano compostos, els quals es van obtenir per barrejat per extrusora de doble cargol co-rotant. En la primera etapa es realitza la barreja de PLA amb MWCNTs i HNTs, amb continguts de 0.5wt. %, 0.75wt. % I 1wt. % en pes, el qual es va obtenir mitjançant fusió en una extrusora de doble cargol

co-rotativa. Es van caracteritzar els nano materials, es va obtenir la viscositat dels nano compostos obtinguts en reometria capil·lar i es va executar també l'anàlisi de l'Índex de fluïdesa Durant la segona etapa i per tal de millorar la fluïdesa del nano material, es va analitzar la influència de l'oli de llinosa maleïtzat (MLO) com a lubricant en les propietats tèrmiques, reològiques i morfològiques. Per això, es van fer servir les mateixes tècniques utilitzades en la primera etapa DSC, Reometria Capilar, MFI, i addicionalment per analitzar la morfologia dels compostos es va utilitzar microscòpia electrònica d'emissió de camp (FESEM), amb mostres criogenitzades. Es van realitzar proves morfològiques del material realitzades per FESEM, i també es van realitzar proves mecàniques amb provetes injectades. A més es van analitzar les provetes impreses partint de filament prèviament obtingut per mitjà d'un extrusor FILABOT EX2 filament extruder. També es va realitzar la impressió de provetes en una impressora 3D Tmaker NX Pro Pellets, els quals se'ls va realitzar assajos de tracció, flexió i resiliència. Amb el desenvolupament d'aquesta tesi doctoral, s'augmenten les possibilitats tecnològiques dels nanocompostos en aplicacions d'impressió 3D. Sent resultats encoratjadors de materials amb altes possibilitats de ser utilitzats tant en l'àmbit industrial com en l'àmbit quirúrgic.

Tabla de contenidos

Agradecimientos	vii
Abstract	xi
Lista de Figuras	xxi
Lista de tablas	xxiv
1 Introducción	2
1.1 Polímeros Biodegradables	2
1.2 Ácido Polilactico PLA	8
1.3 Nanomateriales	14
1.4 Plastificantes	26
1.5 Tecnologías de modificación de polímeros	28
1.6 Nanocompuestos	30
Referencias	35

2	Objetivos	51
2.1	Objetivo General	51
2.2	Objetivos Específicos	51
3	Caracterización de nano compuestos de PLA/MWCNTs y PLA/H- NTs a diferentes porcentajes de carga.	53
3.1	Resumen	53
3.2	Introducción	54
3.3	Materiales y Métodos	57
3.4	Caracterización de nanocompuestos	59
3.5	Resultados y discusión	60
3.6	Conclusiones	69
	Referencias	71
4	Efecto del aceite de linaza maleinizado (MLO) en propiedades térmicas y reológicas de nano compuestos de PLA/MWCNTs y PLA/HNTs para manufactura aditiva.	76
4.1	Resumen	76
4.2	Introducción	77
4.3	Materiales y métodos	79
4.4	Caracterización de nano compuestos	80
4.5	Resultados y discusión	82
4.6	Conclusiones	92
	Referencias	93
5	Caracterización mecánica de nanocompuestos de PLA/MWC- NTs y PLA/HNTs.	99
5.1	Resumen	99
5.2	Introducción	101

5.3	Materiales y Métodos	102
5.4	Producción de Nanocomposites	102
5.5	Impresión de Probetas	103
5.6	Caracterización de Nanocompositos	105
5.7	Resultados y Discusión	111
5.8	Conclusiones	118
Referencias		121
6	Conclusiones, publicaciones y trabajo futuro	125
6.1	Conclusiones	125
6.2	Publicaciones	129
6.3	Trabajos futuros	133

Lista de Figuras

1.1	Clasificación de Polímeros biodegradables según su procedencia	4
1.2	Clasificación de materiales nanoestructurados	15
3.1	SEM Nanotubos de Halloysita	56
3.2	SEM Nanotubos de Carbono	56
3.3	a) PLA+MWCNTs previo a la mezcla por agitación. b) SEM de PLA/MWCNT 0,5% en peso de filamento obtenido en impresora 3D. .	58
3.4	Curvas DSC de PLA puro y de nanocompuestos PLA/MWCNT	60
3.5	curvas DSC de PLA puro y de nanocompuestos PLA / HNT	63
3.6	Variación de la viscosidad de PLA puro a diferente temperatura. . . .	65
3.7	Variación de la viscosidad de corte con velocidad de corte para mezclas de PLA/MWCNTT.	66
3.8	Variación de la viscosidad de corte con velocidad de corte para mezclas de PLA/HNT.	67
3.9	MFI de PLA puro y nanocompuestos de PLA/MWCNT y PLA/HNT con diferentes porcentajes de nanocarga.	68

4.1	curvas DSC de PLA puro y de nanocompuestos de PLA/MWCNTs/5phr MLO.	83
4.2	curvas DSC de PLA puro y de nanocompuestos de PLA/HNTs/5phr MLO.	85
4.3	Variacion de la viscosidad de corte con velocidad de corte para mezclas de PLA/MWCNT/5phrMLO	87
4.4	Variacion de la viscosidad de corte con velocidad de corte para mezclas de PLA/HNT/5phrMLO	88
4.5	Índices de fluidez (MFI) de nanocompuestos de PLA / MWCNT y PLA / HNT en varios porcentajes de nanocarga y con MLO 5phr	89
4.6	FESEM de sección transversal fracturada por crio de filamento extruido impreso en 3D y dispersión de nanocarga de (a) PLA / 0,5% MWCNT; (b) PLA / 0,5% HNT	90
4.7	Imagen FESEM de sección transversal crio-fracturada de filamento extruido impreso en 3D de dispersión de nanocarga y MLO. (a-b) PLA / 0,5% MWCNTs; (c-d) PLA / 0,5% MWCNTs con MLO 5phr; (e-f) PLA / 0,5% HCNTs; (g-h) PLA / 0,5% HNTs con MLO 5phr.	91
5.1	Probetas impresas de PLA/0,5%HNTs/MLO 5phr	103
5.2	Probetas preparadas para micro y nano indentación a) PLA/MWCNTs, b) PLA/HNTs	105
5.3	a) Resultados de tracción y b) resultados de flexión de probetas impresas partiendo de filamento previamente extruido	108
5.4	a) Resultados de tracción y b) resultados de flexión de probetas inyectadas.	110
5.5	Dureza Vickers de nanocompuestos.	115
5.6	Modulo de young de nanocompuestos.	117
5.7	Dureza de nanocompuestos.	118

6.1	Study of thermal and rheological properties of PLA loaded with carbon and halloysite nanotubes for additive manufacturing.	130
6.2	Effect of Maleinized Linseed Oil (MLO) on thermal and rheological properties of PLA/MWCNT and PLA/HNT nanocomposites for additive manufacturing.	131
6.3	INFLUENCE OF THE ADDITION OF 0.5 AND 1% IN WEIGHT OF MULTI-WALL CARBON NANOTUBES (MWCNTs) IN POLYLACTIC ACID (PLA) FOR 3D PRINTING.	132

Lista de tablas

1.1	Propiedades mecánicas de PLA	10
1.2	Variación de las propiedades mecánicas de CNT's dependiendo de sus dimensiones	19
1.3	Propiedades físicas y mecánicas de nanofibras de carbono	22
1.4	Parámetros mecánico de nanotubos de Halloysita	25
1.5	Parámetros estructurales de nanotubos de Halloysita	25
1.6	Propiedades y aplicaciones de los nanocompuestos de PLA/MWCNTs y PLA/CNFs.	33
1.7	Propiedades y aplicaciones de los nanocompuestos de PLA/HNTs . .	34
3.1	Parámetros térmicos de PLA con diferentes concentraciones de MWCNT obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	61
3.2	Parámetros térmicos de PLA con diferentes concentraciones de HNT obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	63

4.1	Parámetros térmicos de nanocompuestos de PLA con diferentes concentraciones de MWCNTs y MLO 5phr, obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	82
4.2	Parámetros térmicos de nanocompuestos de PLA con diferentes concentraciones de HNTs y MLO 5phr, obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	84
5.1	Parámetros de impresión	104
5.2	Temperaturas de extrusión y velocidad de deposición	104
5.3	Valores de tensión máxima a la tracción y tensión máxima a la flexión de probetas impresas de PLA/MWCNTs	109
5.4	Valores de tensión máxima a la tracción y tensión máxima a la flexión de probetas inyectadas.	111
5.5	Resumen de resultados de ensayos de tracción de PLA/MWCNTs y PLA natural.	112
5.6	Resumen de resultados de ensayos de tracción de PLA/HNTs y PLA natural.	112
5.7	Resumen de resultados de ensayos de flexión de PLA/MWCNTs y PLA natural.	113
5.8	Resumen de resultados de ensayos de flexión de PLA/HNTs y PLA natural.	113
5.9	Resumen de resultados de ensayos Charpy sin entalla de PLA cargados con MWCNTs, HNTs y PLA natural.	114

Capítulo 1

Introducción

1.1 Polímeros Biodegradables

Actualmente existe un grave problema ambiental debido a la cantidad de desechos de material polimérico de origen petroquímico. Muchos de los materiales desechados terminan en los océanos y se tratan de materiales poliméricos de degradación lenta generando un peligro para los animales que habitan en el mismo, debido a que los plásticos emiten tóxicos perjudiciales para su salud [1] y por ende a la biodiversidad, fuera de que muchas veces terminan atrapados o enredándolos.

Otro problema relacionado con el desecho de plásticos es la incineración los cuales emiten cualquier cantidad de gases tóxicos al medio ambiente, así como el aterramiento ya que los tóxicos que emiten contaminan las aguas subterráneas y por último es la acumulación de los plásticos desechados generando contaminación visual importante.

En la actualidad el desarrollo de polímeros biodegradables/polímeros verdes, sintéticos basados en materiales renovables y compuestos generados a partir de estos son la base del desarrollo el siglo XXI, plásticos eco eficientes [2].

Los materiales biodegradables y los sintéticos basados en materiales renov-

ables son la base del desarrollo del siglo XXI, los plásticos llamados también eco eficientes. Estos materiales irán reemplazando progresivamente a los materiales derivados del petróleo por su nula renovación de su materia prima [2]. Por tal motivo la importancia de los materiales biodegradables, polímeros que no sean de un solo uso, sino productos hechos de materiales que, al terminar su vida útil, regresen a ser parte de del entorno, cerrando el ciclo de vida. Por tal motivo lo que se busca es que los materiales sean biodegradables y compostables, esto indica que los materiales se des integren en condiciones de compost controlados, buscando una desintegración completa del plástico.

De acuerdo a la normativa ASTM D-5488-94d y la europea EN 13432, la definición de Biodegradable es la capacidad de un material polimérico a sufrir descomposición en dióxido de carbono, metano, agua, compuestos orgánicos y biomasa. La biodegradación es la degradación de un material orgánico causado por actividad biológica, principalmente la acción enzimática de los micro organismos. La compatibilidad es la biodegradabilidad de un material en utilizando medios de compost. Dependiendo del tipo de norma a seguir (ASTM o EN), diferentes condiciones de compostaje (ciclo de humedad y temperatura) debe realizarse para determinar la compostabilidad[3].

Los polímeros biodegradables durante su vida útil mantienen propiedades mecánicas y presentación similares a los no biodegradables, que se degradan en compuestos de bajo peso molecular como H_2O y CO_2 y sub productos de no tóxicos con la ayuda de micro organismos vivos [4].

Los polímeros se pueden clasificar respecto a su origen, proceso de obtención, costo, etc. A continuación la figura 1.1 muestra una clasificación de los materiales bioplásticos.

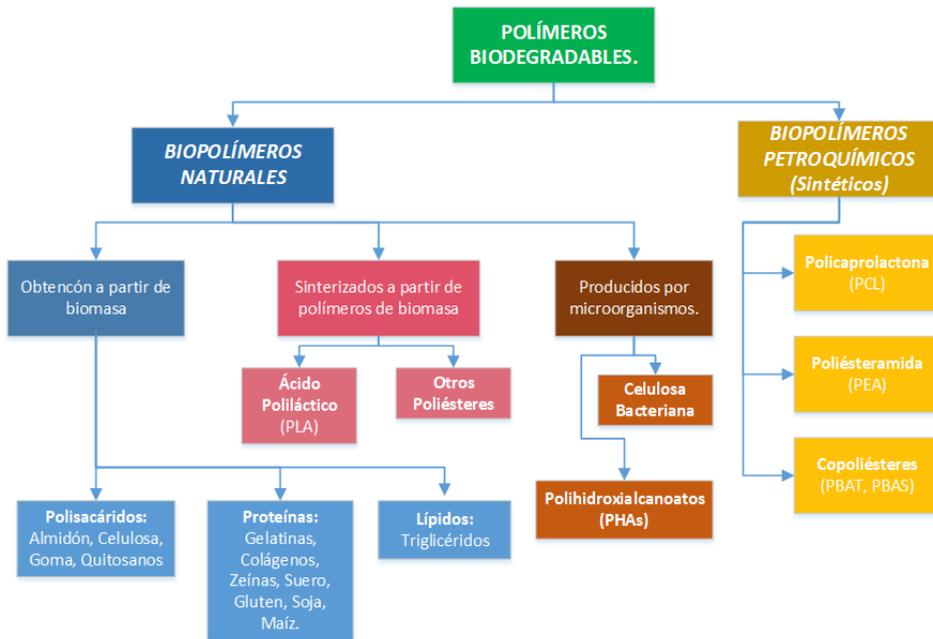


Figura 1.1: Clasificación de Polímeros biodegradables según su procedencia.

Los materiales poliméricos según su origen se pueden clasificar en: polímeros renovables o naturales que se obtienen de recursos naturales, y los polímeros sintéticos que son procedentes de recursos no renovables o fósiles (petroquímicos) [5] [6].

1.1.1 Polímeros petroquímicos biodegradables

La biodegradabilidad está relacionado con la estructura química del polímero y no por su materia prima. Una gran cantidad de materiales poliméricos biodegradables se consiguen a partir de recursos petrolíferos, obtenidos químicamente a partir de monómeros con el procedimiento adecuado [7] [8]. Según la estructura química se puede distinguir policaprolactona (PCL), poliésteramida (PEA), copoliésteres

(PBAS).

1.1.2 Biopolímeros Naturales

Estos materiales ya se utilizaban muchos años antes, como la piel, huesos de animales, fibras vegetales, almidón, sedas, etc. Nuevas técnicas han proporcionado nuevas metodologías de síntesis, estructuras y propiedades de polímeros biodegradables naturales.

Dentro de los materiales poliméricos naturales se encuentran los que se obtienen a partir de biomasa (almidón, celulosa, goma, etc), los que se obtienen a partir de sinterizados de polímeros de biomasa (PLA, y otros poliésteres), y los que se obtienen a partir de microorganismos (célula bacteriana, polihidroxialcanoatos) [9] [10].

1.1.3 Ventajas y desventajas de los Biopolímeros

Las principales ventajas de los materiales biodegradables son:

Biodegradables: Los polímeros derivados del petróleo y no biodegradables tienen un ciclo demasiado largo de descomposición, provocando contaminación en vertederos, océanos, etc.

Amigables medioambientalmente: por su biodegradabilidad no ocupan espacio como basura, y en la mayoría de los casos no contienen elementos tóxicos que se liberen al ambiente.

Emiten menos carbono al ambiente: tanto el proceso de obtención de bioplástico como en el proceso de descomposición, se libera menos CO_2 que los plásticos convencionales. Por ejemplo, los obtenidos a partir de etanol de caña de azúcar reduce un 75% de las emisiones de CO_2 en comparación a los derivados de petróleo.

Es más seguro para portar alimentos: en la elaboración de los biopolímeros no se utilizan sustancias tóxicas, lo cual los hace más seguros de transportar alimentos.

Las desventajas de estos materiales son:

Menor resistencia: son menos resistentes mecánicamente y químicamente que los polímeros convencionales, pero esta propiedad es la que se encuentra relacionada con la biodegradabilidad.

Mayores costos: la materia prima para su obtención puede ser más costosa, así como el proceso de obtención ya que puede incluir el cultivo masivo de bacterias.

Conflictos de uso: al ser obtenidos a partir de materia alimenticia tienen un debate con la necesidad de alimentación humana. Esta desventaja no aplica para biopolímeros obtenidos de residuos o comestibles como, por ejemplo: restos de cosechas, algas no comestibles, cáscaras de huevo, exoesqueletos de langosta, etc. [11] [12].

Todos estos poliésteres son suaves a temperatura ambiente.

1.1.4 Aplicaciones

A continuación se cita algunos ejemplos de aplicaciones que se da a los materiales biodegradables.

Objetos descartables o desechables: Los desechos plásticos que más se generan son los de la comida rápida y de servicio alimenticio, en este campo los materiales biodegradables juegan un papel fundamental.

Capsulas de agua: una empresa de transformación de polímeros ideó unas capsulas biodegradables a partir de algas marinas para agua, las cuales fueron

aplicadas en la maratón de Londres.

Objetos para aplicación duradera: el uso de estos materiales no está restringido al uso exclusivo de elementos desechables, sino también a piezas mecánicas de larga duración, por ejemplo, Toyota usa biopolímeros para algunas autopartes.

Construcciones civiles: Se han empleado bioplásticos como materiales de construcción y bioplásticos reforzados con nanofibras en instalaciones eléctricas [12] [13] [14] [15].

Se utiliza como madera bioplástica para la construcción de muebles, pisos flotantes, etc. [16].

Aplicaciones Farmacéuticas : Para la construcción de capsulas para el transporte de medicamento, regulando la biodisponibilidad de los medicamentos en el tiempo de consumo [12] [13] [14] [15].

Aplicaciones médicas : se han fabricado bioplásticos de celulosa aplicables en implantes, ingeniería de tejidos, bioplásticos de quitina y quitosano para la protección de heridas, ingeniería de tejido óseo y regeneración de piel humana [12] [13] [14] [15] .

También se han fabricado bioplásticos de celulosa para biosensores , mezclas con hidroxiapatita para la fabricación de implantes dentales, fibras de bioplástico en catéteres, etc. [12] [13] [14] [15].

Agricultura: los hidrogeles bioplásticos, que absorben y retienen agua y pueden liberarla lentamente, manteniendo su humedad y favoreciendo el crecimiento de las plantaciones agrícolas en regiones secas y en temporadas de lluvias escasas [12] [13] [14] [15].

1.2 Ácido Polilactico PLA

El PLA es el material polimérico biodegradable altamente versátil más desarrollado actualmente, se prevé un crecimiento notable en su producción para el año 2020, según reporta la revista nova-Institut de Hürth (Alemania) [17]. Esto se debe principalmente a la abundancia de su materia prima de extracción.

El monómero del cual se extrae por medio de polimerización es el ácido láctico, los cuales se pueden obtener de dos maneras: 1) ácido láctico racémico inactivo que se obtiene de recursos no renovables y 2) la fermentación de recursos renovables [18] [19].

Los recursos renovables de los cuales se extraen el PLA son: el maíz [20][18], trigo y soja [21], tapioca [22], papa [23], caña de azúcar [24], etc. Las propiedades reológicas y térmicas del PLA permiten ser procesado en cualquier máquina de conformado de polímeros [25] como cualquier otro material polimérico obtenido de fuentes no renovables.

Los productos de PLA una vez desechados pueden ser reciclados mecánicamente para ser utilizado como materia prima, pero sus propiedades mecánicas son reducidas respecto al material virgen (sin procesar) debido al proceso e hidrolisis, el cual produce una pérdida del peso molecular del material. Otro proceso de reutilización del PLA es el reciclado químico mediante hidrolisis, obteniendo ácido láctico y volverlo a polimerizar, también el PLA puede pasar a ser parte de la biomasa de los residuos urbanos o industriales, por su característica de compostabilidad[26].

1.2.1 Proceso de Síntesis del PLA

El PLA al tratarse de un polímero biodegradable, se obtiene de algunos productos agrícolas de alto contenido de carbohidrato como el maíz, del cual se realiza la

extracción del almidón y de otros elementos como proteínas, fibras, cenizas y agua [27].

Hay dos métodos para la obtención del PLA, el método bioquímico que se basa en la fermentación láctica bacteriana con enzimas o microorganismos vivos obteniendo isómeros de D-glucosa con la consecuente producción de L-ácido láctico y D-ácido láctico seguido de la poli condensación de este. Otro método es la polimerización por apertura de anillo (ROP), obteniendo PLA de masa molecular controlada, la producción de dímero cíclico permite definir la arquitectura molecular del producto final [19] [28].

1.2.2 Propiedades

1.2.2.1 Procesabilidad del PLA

El PLA es un termoplástico rígido cristalino de estructura lineal, biodegradable, con buenas propiedades mecánicas similares al poliestireno (PS), y propiedades de biocompatibilidad [29] [19].

El PLA se le puede procesar con cualquier proceso convencional de transformación de polímeros como: extrusión [30], inyección[31], extrusión-soplado, extrusión de film, extrusión de hilos, termo-conformado [32].

Para procesar el PLA en cualquiera de los procesos de transformación de polímeros, hay que tener en cuenta los parámetros tecnológicos como: temperatura de plastificación, temperatura máxima antes de la degradación, temperatura del molde o utillajes de procesamiento, presiones de trabajo, velocidad de enfriamiento, etc.

Previo al procesamiento del PLA, hay que tener en cuenta el secado del material, que consiste en someter al material a temperaturas de entre 40 y 60°C por un

tiempo determinado [33] [34], con el fin de deshumedecer el material y así evitar la hidrólisis de las cadenas poliméricas y por ende la escisión del material que es la pérdida de masa molecular [35].

1.2.2.2 Propiedades Térmicas

Las propiedades térmicas del ácido poliláctico depende de la estructura del PLA, si se trata de un material amorfo o semicristalino. La temperatura de fusión (T_m) de PLA comercial se encuentran entre los 130 y 180°C. La temperatura de transición vítrea (T_g) se encuentra entre 60 a 65°C. La temperatura de cristalización depende estrictamente de la estructura molecular del PLA (amorfo o semicristalino)[36] [37].

1.2.2.3 Propiedades Mecánicas

El PLA se caracteriza por sus buenas propiedades mecánicas comparables con el poliestireno (PS). En la tabla 1.1 se encuentran algunos valores de propiedades mecánicas.

Tabla 1.1: Propiedades mecánicas de PLA.

Fuente: [2]

Propiedades mecánicas generales de PLA	
Módulo Elástico	3000 - 4000 MPa
Resistencia a la Tracción	50 - 70 MPa
Alargamiento a la Rotura	2 - 5 %
Resistencia a la Flexión	100 MPa
Módulo de Flexión	4000 - 5000 MPa

El PLA presenta diferente comportamiento mecánico dependiendo del grado de PLA comercial[38][33][39] [34]. De tal manera que se puede encontrar PLA para los diferentes procesos de transformación de polímeros que se vaya a realizar. Estos materiales tienen diferente peso molecular, diferentes grados de cristali-

dad, debido a su composición. El PLA es un material caracterizado por su baja resistencia al impacto, alto módulo de elasticidad y alta dureza [2].

1.2.2.4 Degradabilidad del PLA

El PLA por tratarse de un material biodegradable, durante su vida útil siempre se encuentra sometido a diferentes ambientes de degradación dependiendo de la utilidad del producto final, por tal motivo y como consecuencia de la degradación, las propiedades de los elementos se ven afectadas. La degradación que experimenta el PLA está relacionada a la escisión por diferentes factores como:

La hidrolisis: La escisión de los enlaces éster, son generadas por moléculas de agua, generando la degradación hidrolítica del PLA, cuando este está expuesto generalmente a humedad. La difusión del agua por zonas amorfas produce la degradación propagándose hacia las partes cristalinas del material [40]. El pH, sea este alto o bajo, es otro de los factores que influyen en la escisión de los grupos éster de una manera rápida o lenta, por lo que productos con pH alto podrían acelerar el procesos de escisión [41].

Degradación térmica: Es otro de los procesos de degradación a los que el PLA está expuesto durante su procesamiento y el tiempo de exposición, la cual es producida por el proceso de hidrolisis producida por la humedad residual del material [42] [43].

Foto degradación: es otro mecanismo de pérdida de masa que experimentan los materiales poliméricos. Está relacionado con la capacidad de absorción de radiación UV, causando una foto degradación directa (fotólisis, fotooxidación), acelerando la degradación del polímero por calentamiento por medio de escisión, oxidación, fragilizando a los productos rompiendo enlaces de la estructura molecular [44] [43].

Degradación microbiana o enzimática: La degradación de PLA producida por microorganismos o enzimas son alternativas de degradación prometedoras, teniendo en cuenta que los productos polímeros al ser descartados quedan expuestos a factores medioambientales. La degradación comienza con la foto degradación que forman moléculas de masa más pequeñas, posteriormente los microorganismos se encargan de aislar y transformar estas nuevas moléculas en procesos de compostaje [45][46][47].

1.2.3 Aplicaciones

El ácido poli láctico por ser un polímero biodegradable que se está aplicando en varias áreas con el fin de destituir el plástico derivado del petróleo, y disminuir el impacto medio ambiental que generan estos.

1.2.3.1 Aplicaciones médicas

La necesidad de contar con materiales biocompatible, no tóxico y ecológico, los cuales no sean rechazados por el cuerpo en aplicaciones médicas, han hecho que muchos estudios se centren en la necesidad de investigar sobre la aplicación del PLA, obteniendo resultados alentadores.

Aprovechando la biodegradabilidad y la biocompatibilidad es muy utilizado dentro de los diferentes campos de la medicina como: Ortopedia, administrador de medicamentos, reparación de fracturas faciales como andamios para la reconstrucción de estructuras óseas, Ingeniería de tejidos por medio de fibras de PLA de alta resistencia para la recuperación de tendones, agentes antimicrobianos, antitumor, stents ureterales (tubo flexible y delgado entrelazado dentro del uréter), biomateriales. [48].

1.2.3.2 Materiales de embalaje

Estudios médicos han demostrado que la cantidad de ácido láctico que migra desde un film hacia los alimentos es mucho menor que el ácido láctico utilizado en los alimentos, haciendo un candidato ideal para ser utilizado como material para la fabricación de productos de vida útil corta o de consumo masivo como es el film para embalaje de alimentos o para la producción de productos desechables como platos, vasos y cucharas[49].

Otra aplicación como film de PLA es su aplicación en el campo agrícola. En la actualidad todavía se sigue produciendo filamento de PE para invernaderos de cultivo, los cuales una vez que cumplen su vida útil pasan a ser un material no biodegradable contaminante del medio ambiente, por tal motivo un filamento de PLA que tenga la misma utilidad es ideal, ya que, al terminar su vida útil, puede ser sometido a proceso de compostaje para su biodegradación en el mismo campo.

1.2.3.3 Aplicaciones textiles

Las excelentes propiedades del PLA como resistencia a la luz solar y la elasticidad que puede obtener sus compuestos, le dan un potencial uso en tiendas de campaña, sombrillas y toldos. Otra aplicación muy importante que se puede considerar como consumo masivo, es en el área automotriz como tapices para asientos y el vehículo en general [[50] [51] [52].

1.2.3.4 Aplicaciones Industriales

El PLA es un material el cual puede ser aplicado a nivel industrial, con un buen control de durabilidad del material en condiciones óptimas de funcionamiento, por ejemplo, en diseño de piezas o elementos mecánicos que tengan un tiempo de vida determinado, como en el diseño de piezas para la industria automotriz, tomando en cuenta que el automóvil es el producto que más contamina desde

su concepción hasta su retiro por los materiales del que está constituido y por el consumo de combustible durante la etapa de funcionamiento [53]. De allí el interés de muchos investigadores por determinar propiedades de compuestos y nanocompuestos a base de PLA con el fin de dar aplicaciones industriales útiles, viables económicamente y sobre todo sustentables medioambientalmente.

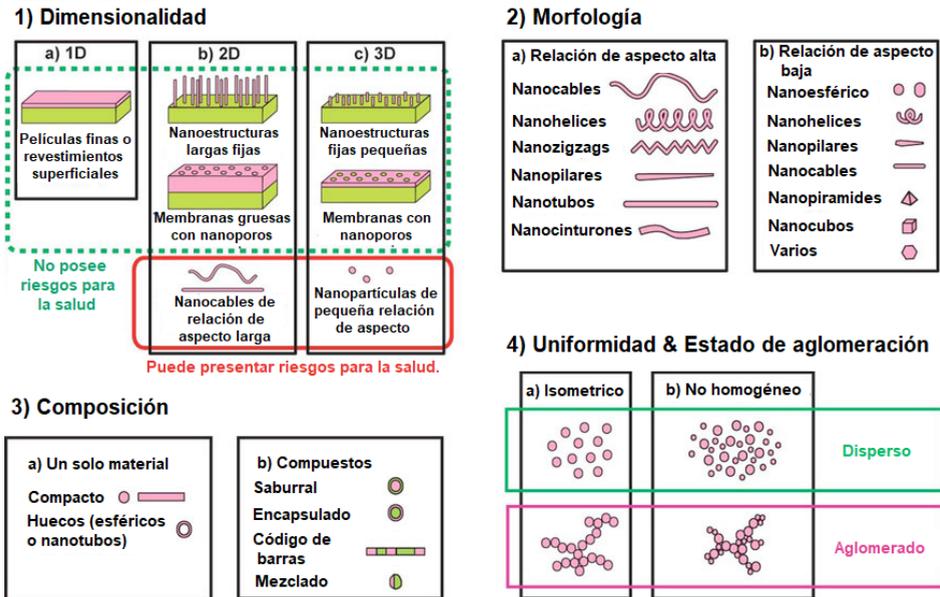
1.3 Nanomateriales

1.3.1 Definición

Un nanomaterial es definido como material con dimensiones externas en nanoescala o estructura de superficie en nanoescala, o que por lo menos una de sus dimensiones externas este en nanoescala [54]. El termino nanoescala debe definirse como un rango de tamaño de aproximadamente 1nm a 1000nm.

1.3.2 Clasificación

Los nanomateriales se los puede clasificar por diferentes criterios, como se observa en la figura 1.2



Fuente: [55]

Figura 1.2: Clasificación de materiales nanoestructurados.

1.3.2.1 Dimensionalidad

Bajo el criterio dimensional los nanomateriales se clasifican en materiales con una, dos y tres dimensiones. Las dimensiones tienen relación en las medidas del nano material en una de sus caras [56].

Los nanomateriales de una dimensión hace referencia a películas las cuales tienen el espesor en nano escala . Los nanomateriales con dos dimensiones son las nano partículas como pueden ser nano partículas, alambre o tubos. Por último, los nanomateriales de tres dimensiones son los materiales que cumplen con la condición de nano dimensión en ancho, alto y profundidad [54].

1.3.2.2 Morfología

Otra forma de clasificar a los nanomateriales es por su morfología en planos, esféricos y aspecto. Bajo este criterio se dividen en dos grupos, los materiales en alta relación de aspecto que comprenden nanotubos y nano cable con diversas formas como hélices, zigzags, cinturones o nano cable de diámetro que varía con la longitud. Los materiales de baja relación de aspecto comprenden esférica, ovalada, cubica, prisma helicoidal o pilar [55].

1.3.2.3 Composición

Los nanomateriales pueden ser compuestos de un solo material o varios materiales, los cuales pueden ser sinterizados por diversos métodos para su obtención como único material.

1.3.2.4 Dispersión y aglomeración de nanopartículas

Los nanomateriales pueden clasificarse basados en sus propiedades químicas y magnéticas como dispersos, como suspensiones y coloides, o en estados de aglomeración. El estado de aglomeración depende de las propiedades magnéticas como carga superficial y el magnetismo. Cuando estos se encuentran en suspensión de agua la aglomeración va a depender de sus propiedades hidrofóbicas (repelen el agua) o hidrofílicas (acepta el agua) que afectan a la funcionalización de su superficie [54][55].

1.3.2.5 Clasificación Química

Bajo el criterio de la química a los nanomateriales se los puede sub dividir en: homogéneos a los que tienen la misma estructura química, no homogéneos a los que la estructura química no es la misma, y nanomateriales formados por partículas de tamaño manométrico pero de diferente morfología como capas, varillas, cristalitos estos suspendidos en una matriz [57].

1.3.2.6 Ventajas y desventajas de los nanomateriales

La gran ventaja de los materiales nanométricos es su direccionalidad, y sus diversas propiedades físico químicas. La concepción de nuevos materiales a nanoescala está revolucionando la industria cualquiera que esta sea. Químicos, Físicos, e ingenieros se encuentran trabajando a nivel nano escala logrando avances importantes tales como la fabricación de nanomateriales aplicables a la industria mecánica, ciencias de la vida, medicina, atención médica, electrónica y productos de consumo [57].

La gran desventaja de la nanotecnología es el uso que se la pueda dar a la misma como por ejemplo las armas atómicas las pueden ser más poderosas y destructivos. La nanotecnología también ha aumentado los riesgos de salud, debido a la fácil absorción al sistema respiratorio dañando pulmones, entrando en sistemas sanguíneos, etc. Otra desventaja de la nanotecnología es su complejidad en la fabricación u obtención de material a nivel nano, los costos de obtención y también ha generado lo que actualmente se conoce como nano contaminación por los químicos utilizados para su obtención y para las pruebas en aplicaciones generado contaminación [58].

1.3.3 Nanotubos de carbono

El intento de producir fullerenos dopados con metal termino en el descubrimiento de los nanotubos por los grupos de Smalley y Kroto, que lo llamaron inicialmente como Buckytubes. Los nanotubos eran cilindros cerrados en el extremo con la estructura de un fullereno [59].

Descubiertos en 1991 por Sumio Iijima. Precursor de los nanotubos de carbono es el fullereno, los fullerenos son formas alotrópicas del carbono. Intentos de producir fullerenos dopados con metales termino con descubrir los nanotubos [60].

1.3.3.1 Estructura

Existen dos tipos de nanotubos de carbono, de pared simple SWCNT, y de pared múltiple MWCNT. Los nanotubos de carbono de pared múltiple constan de hasta 20 tubos coaxiales anidados cuyos extremos pueden ser cerrados con una semiesfera o abiertos [61]. La disposición de los átomos de carbono en la red hexagonal del nanotubo de carbono de pared múltiple es a menudo helicoidal, lo que resulta en la formación de tubos quirales. Las dimensiones de los nanotubos de pared múltiple son, diámetro exterior entre 2 - 20nm, diámetro interior entre 1 - 3nm, y longitud entre 1-100um. La distancia intratubular es de 0,340nm [62].

1.3.3.2 Propiedades

Las propiedades de los nanotubos de carbono han sido altamente estudiadas, la robustez de los nanotubos de carbono brinda excelentes propiedades mecánicas a nanocompuestos que se fabrican hoy en día. Investigadores indican que se ha logrado obtener módulos de Young de alrededor de 0,8TPa[63]. Los nanotubos pueden funcionar como resortes muy firmes ante pequeños esfuerzos, o ser lo suficiente flexibles bajo condiciones de esfuerzos elevados y volver a su forma original [61].

A continuación, se ilustran las tablas 1.2 con las propiedades mecánicas de los nanotubos dependiendo de sus dimensiones, realizado por el Departamento de Física del Instituto Nacional de Tecnología, de Durgapur, India [64]

Tabla 1.2: Variación de las propiedades mecánicas de CNT's dependiendo de sus dimensiones

Fuente: [64]

Variation of Young's modulus(Y.M.) failure stress (F.S.), and failure stain (F.Sr.) with radius				
Tube type	Radius R/nm	Y.M. E/TPa	F.S. σ/Gpa	F.Sr. $\epsilon/\%$
(5,5)	0,339	0,752	99,658	26
(10,10)	0,678	0,752	99,658	24
(15,15)	1,017	0,647	95,776	22
(20,20)	1,356	0,798	89,699	20
(5,3)	0,274	0,831	115,650	22
(10,6)	0,548	0,809	135,870	20
(15,9)	0,822	0,737	111,490	18
(20,12)	1,096	0,707	95,180	14
(5,0)	0,196	1,468	76,770	14
(10,0)	0,391	0,855	115,400	18
(15,0)	0,5887	1,075	86,330	12
(20,0)	0,783	0,936	107,136	15

Variation of compressive modulus(C.M.), compressive failure stress (C.F.S.), and compressive failure stain (C.F.Sr.) with radius				
Tube type	Radius R/nm	Y.M. E_c/TPa	F.S. σ_c/Gpa	F.Sr. $\epsilon_c/\%$
(5,5)	0,339	1,198	73,710	6
(10,10)	0,678	1,131	37,020	4
(15,15)	1,017	0,500	20,440	5
(20,20)	1,356	0,270	13,070	5
(5,3)	0,274	1,034	57,450	5
(10,6)	0,548	1,504	54,930	4
(15,9)	0,822	0,771	31,620	4
(20,12)	1,096	0,720	23,049	3
(5,0)	0,196	0,464	31,550	8
(10,0)	0,391	0,810	60,740	8
(15,0)	0,5887	0,772	34,860	4
(20,0)	0,783	0,795	34,520	5

Los nanotubos aparte de las buenas propiedades mecánicas, tiene buenas propiedades de conductividad eléctricas las cuales varían con la temperatura y la geometría de cada nanotubo [65] [66].

1.3.3.3 Aplicaciones

Por las buenas propiedades de los nanotubos de carbono antes mencionados, han hecho que sea un material altamente aplicado en todos los ámbitos de la ciencia. La primera aplicación que se dio a los nanotubos de carbono fue como refuerzo en materiales poliméricos con el fin de transferir parte de sus prestaciones a los materiales [67], en la actualidad cuenta con un cien número de aplicaciones, algunas de ellas:

Las aplicaciones potenciales de los nanotubos de carbono son: (1) aditivos en polímeros; (2) catalizadores; (3) emisores de campo de electrones para elementos de iluminación de rayos catódicos; (4) pantalla plana; (5) tubos de descarga de gas en redes de telecomunicaciones; (6) absorción y blindaje de ondas electromagnéticas; (7) conversión de energía; (8) ánodos de batería de litio; (9) almacenamiento de hidrógeno; (10) compuestos de nanotubos (por relleno o recubrimiento); (11) nanoprobos para puntas STM, AFM y EFM; (12) nanolitografía; (13) nanoelectrodos; (14) entrega de medicamentos; (15) sensores; (16) refuerzos en compuestos; (17) súper condensador [68].

1.3.4 Nano fibras de Carbono

Las nanofibras de carbono (CNF), son fibras solidas que cuentan con diámetros entre 3 - 100nm, y su longitud no es un parámetro fijo, la longitud debe ser mayor al diámetro de la fibra teniendo rangos entre 0,1 – 1000mm [69]. Los filamentos fueron patentados en 1988, dicha patente informa que filamentos de carbono se cultivan a partir de gases que contienen carbono utilizando un crisol metálico [70].

Las fibras a menudo se producen en catalizadores metálicos utilizados para la conversión de gases que contienen carbono. La naturaleza química del catalizador metálico, la temperatura de reacción y la composición del gas reactivo dicta la morfología y el grado de perfección cristalina exhibida por las nanofibras de carbono [69] [71].

1.3.4.1 Estructura

Teniendo en cuenta que la nanofibra de carbono se obtienen por un proceso químico, por medio de la síntesis de descarga de arco de C60. La naturaleza química del catalizador, la temperatura de reacción y la composición del gas reactivo, dan la morfología y el grado de cristalinidad de las nanofibras de carbono [71] [72].

1.3.4.2 Propiedades

Las nanofibras por sus excepcionales propiedades mecánicas, características morfológicas, y su conductividad tanto térmica como eléctrica, muchos investigadores lo estudian para analizar su aplicabilidad.

A continuación, en la tabla 1.3 se ilustran algunas propiedades de las nanofibras [73].

Tabla 1.3: Propiedades físicas y mecánicas de nanofibras de carbono
Fuente: [73]

Propiedades	Unidades	Valor
Diámetro de la Fibra (TEM)	nm	20-80
Longitud de fibra (SEM)	um	> 30
Densidad real	g/cm ³	> 1,97
Densidad aparente	g/cm ³	0,060
Superficie específica BET (N ₂)	m ² /g	150-200
Energía superficial	mJ/m ²	≈ 100
Grado de grafitización	%	≈ 70
Resistividad eléctrica (1)	Ohm·m	1·10 ⁻³
Contenido en partículas metálicas	%	6-8
Módulo de Young (teórico)	GPa	230
Tensión máxima a la tracción (teórico)	GPa	2,7

La Resistividad Eléctrica corresponde a la resistividad medida sobre una muestra de nanofibras prensadas a 40 bares, compuesta por un 80% en peso de Nanofibras de Carbono GRUPO ANTOLIN y un 20% en peso de PVDF (polifluoruro de vinilideno).

1.3.4.3 Aplicaciones

Las buenas propiedades de las nanofibras de carbono tanto individualmente como parte de un compuesto para reforzar, han hecho que sean aplicados en muchas áreas generando materiales con características especiales como mayor resistividad a la tracción, conductores eléctricos, etc.

A continuación se cita algunas aplicaciones de las nanofibras de carbono: (1) Incremento de rigidez a baja densidad; (2) incremento de la resistencia a la tracción a baja densidad; (3) incremento de la distorsión térmica a baja densidad; (4) estabilidad dimensión bajo cargas; (5) apantallamiento electromagnético con cargas, densidades y precio bajos; (6) reciclabilidad mejorada (cargas bajas, sin fibra de vidrio ni carbonatos); (7) miniaturización (micromoldeado); (8) ma-

teriales con propiedades de transporte térmico; (9) Resistencia al desgaste; (10) absorción de ondas de radar; (11) propiedades eléctricas a cargas bajas (pintado electrostático, disipación de cargas estáticas); (12) mejora de la calidad superficial en comparación con polímeros tradicionales; (13) reducción del desgaste de equipos de procesado; (14) baterías para acumulación de carga; etc.

1.3.5 Nanotubos de Halloysita

Los nanotubos de Halloysita (NTH), es un material arcilloso de tamaño manométrico, fue descubierta por Berthier en 1826. Halloysita es un material químicamente parecido a la caolinita, con la diferencia que las capas de la unidad de Halloysita están separados por una nanocapa de partículas de agua, y es formado por la meteorización de varios tipos de rocas ígneas y no ígneas [74].

La Halloysita puede ser considerada como un polimorfo hidratado de la caolinita con láminas curvadas que es capaz de ubicar moléculas de agua en el espaciado interlaminar, dando una formula general de $Si_2Al_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$. La halloysita hidratada tiene un espaciado basal de 1nm (10\AA) que decrece a 0,72nm ($7,2\text{\AA}$) con la deshidratación; esta última es una estructura metaestable, por lo que es llamada comúnmente metahalloysita. Se ha demostrado que la deshidratación de la halloysita es irreversible y ocurre entre 70-100°C y el colapso de la estructura se presenta aproximadamente a 400°C [75] [76].

1.3.5.1 Estructura

Los Nanotubos de Halloysita, (NTH) es un mineral de arcilla de tipo 1:1 dioctaédrica que se encuentra en grandes cantidades en suelos húmedos y en regiones subtropicales [76]. Las nanopartículas de Halloysita pueden adoptar diferentes morfologías como esferas, tubos, placas y listones [77]. Sin embargo, la estructura predominante naturalmente es la tubular. La morfología de los NTH depende de en donde

se formó (condiciones de cristalización y ocurrencias geológicas), por ejemplo la halloysita procedente de Kalgoorlie en Australia Occidental es de paredes delgadas y altamente uniforme en longitud [74].

Los nanotubos de Halloysita tienen una peculiaridad que son las moléculas de agua de la capa intermedia, la cual se clasifica en dos tipos: 1) “agujero de agua” formando enlaces de hidrogeno con el oxígeno basal, y 2) “agua asociada”, ubicada en los espacios intra capa formando enlaces de hidrogeno [78].

1.3.5.2 Propiedades

La arcilla tiene de por sí excelentes propiedades mecánicas. Como por ejemplo una capa montmorillonita está alrededor de 270GPa. De igual manera como los MWCNTs y las CNF, depende de su estructura de las capas, etc. El módulo de Young para halloysita de pared simple zigzag está en el rango de 230 – 300GPa, mientras que la halloysita de estructura de sillón entre los 300-340GPa, influyendo los diámetros del nanotubo con cada estructura.

Autores determinaron que el módulo de Young de un nanotubo independiente es de 130 ± 24 GPa, hay que tener en cuenta que el nanotubo está compuesto de 15 – 20 capas de enrollados. Otra propiedad de la Halloysita es su flexibilidad, al cual podría doblarse hasta formar un ángulo de 90° , sin fracturarse. El módulo de elasticidad cuando la halloysita tiene un diámetro entre los 50 y 160nm está alrededor de los 140GPa [74].

A continuación, se ilustran algunos parámetros mecánicos (tabla 1.4) y estructurales (tabla 1.5) de los nanotubos de Halloysita [79].

Tabla 1.4: Parámetros mecánico de nanotubos de Halloysita
Fuente: [79]

Parámetros Mecánicos	Unidad	Valor LB,UB
Módulo de Young	GPa	1 , 1000
Módulo de corte	GPa	0.4 , 416.7
Resistencia a la tracción	GPa	0.03 , 4
Yield stress of halloysite	MPa	103 a
Effective residual axial strain in halloysite nanotubes, as illustrated for the case of tensile loading		$4E^{-6}$, $4E^{-3}$
Esfuerzo cortante absoluto (máximo)	GPa	$1E^{-1}$, 10
Par elástico	pN m	$15E^{-5}$, 16
Energía de deformación elástica	J	$9E^{-24}$, $1.1E^{-4}$
Esfuerzo a torsión	pN m	$15E^{-3}$, 16
Par plástico	pN m	$18E^{-3}$, 20
Punto de fluencia	pN m	$24E^{-4}$, $28E^{-1}$
Tensión axial dentro de la pared de halloysita	Pa	$2,6E^7$, $20E^8$

Tabla 1.5: Parámetros estructurales de nanotubos de Halloysita
Fuente: [79]

Parámetros Estructurales	Unidad	Valor LB, UB
Diámetro interior	nm	10 , 70 b
Diámetro exterior	nm	20 , 200 b
Longitud	nm	50 , 500 b
Relación de aspecto		3 , 50 c
Área transversal	nm^2	236 , 31337
Momento polar de inercia	nm^4	$1.5E^4$, $1.6E^8$
Momento de inercia flector	nm^4	$7.4E^3$, $7.7E^{-7}$

LB, límite inferior; UB, límite superior.

a Solo se calculó un único valor.

b Estos valores se estiman en base a los datos derivados de experimentos informados en otros lugares.

c Pasbakhsh et al. (2013).

1.3.5.3 Aplicaciones

Por las características descritas anteriormente, hacen que la halloysita sea un material cerámico muy utilizado en diversas áreas, tanto en la industria productiva de cerámicos, farmacéutica, biomédicos, industria de los polímeros, industria metalmeccánica, entre otros.

A continuación, se cita algunas de las aplicaciones y usos de los nanotubos de halloysita: (1) fabricación de cerámica blanca de alta calidad; (2) prevención de corrosión; (3) resistencia térmica; (4) carga para nanocompuestos de biomateriales; (5) respuesta celular; (6) reacciones de polimerización; (7) vehículo de fármacos; (8) para remediación, etc. [80][81].

1.4 Plastificantes

Los plastificantes son materiales de bajo peso molecular u oligoméricos que se agregan a los materiales poliméricos para disminuir la viscosidad del material fundido y obtener mejoras en la procesabilidad del material, flexibilidad y el comportamiento elástico para aplicaciones de baja temperatura. El plastificante como el polímero deben mezclarse completamente (homogenizarse) para lograr propiedades uniformes [1][2].

En la ciencia de los polímeros, los plastificantes (lubricantes), pueden dividirse en dos tipos, los internos, que actúan intermolecularmente siendo parte inherente de las moléculas del polímero, lo que facilita que las cadenas poliméricas se deslicen entre sí, suavizando al material bajando la Tg, y por lo tanto reduciendo el módulo de elasticidad. Lubricantes externos son sustancias poco volátiles, actúan sobre la superficie del material fundido, evitando la adhesión del polímero con las partes metálicas de los equipos, facilitando su procesabilidad. Este tipo de plastificante interactúa con las cadenas poliméricas, pero no se unen químicamente por medio

de enlaces, por lo que pueden perderse por evaporación, migración o extracción. En ambos tipos de plastificantes, sobre todo en los internos existe una fuerte dependencia, de la temperatura y propiedades del material [2][4][3].

Los plastificantes se pueden también clasificar en primarios y secundarios. Si el polímero es soluble en plastificante en alta concentración, se dice que es un plastificante primario. También el plastificante primario puede gelificar en polímeros rápidamente a temperatura normal de procesamiento. Los plastificantes secundarios tienen mejor capacidad de gelificación y una compatibilidad limitada con el polímero [4].

Los materiales utilizados como lubricantes incluyen, jabones metálicos, ceras de hidrocarburos, polietilenos, ceras de amida, ácidos grasos, alcoholes grasos y esterres [4].

1.4.1 Aceite de linaza maleinizado MLO

El aceite de linaza Maleinizado (MLO), que se extrae de las semillas de oleaginosas de lino (*Linum ausitatissimum*) industrialmente preparado a partir de la extracción de las semillas de lino.

El PLA es uno de los polímeros más prometedores con mayor perspectiva de consumo en el sector de envases y embalajes [88][91], sector de medicina por sus características de biocompatible, sector agrícola como laminas para invernaderos, etc. Sin embargo, luego de todas las propiedades mecánicas, el PLA tiene unas claras desventajas son su hidrofiliidad, poca flexibilidad y alargamiento a su rotura.

Como se indicó previamente, los plastificantes se los utiliza para aumentar el volumen libre y entre cadenas de poliméricas, disminuyendo la rigidez y aumentando la ductilidad. Los efectos que se identifican también en polímeros con

plastificantes, es la disminución de Tg, Tm y aumento de la cristalinidad [82].

La elección del plastificante es conduce a la selección de plastificantes no tóxicos debido a que se trata de mezclarlo con polímeros biocompatibles, estable durante el proceso [83], biodegradable, etc. Bajo todos estos criterios los plastificantes de origen natural evitan estos problemas.

Los aceites vegetales modificados, es una vía económica, de mucho interés para polímeros biodegradables [84][85].

Los aceites maleinizados han demostrado su elevada compatibilización en mezclas de polímeros inmiscibles, como por ejemplo PLA y almidón termoplástico [86].

El MLO al reaccionar con anhídrido maleico, proporciona múltiples funcionalidades cómo reaccionar con grupos hidroxilos. Lo que al mezclar pequeñas cantidades de MLO, actúa como plastificante para el PLA, dando movimiento a las cadenas poliméricas por lubricación, dotando de propiedades como estabilidad térmica, maleabilidad y elasticidad al PLA [87].

1.5 Tecnologías de modificación de polímeros

En este apartado se dará una breve descripción algunos conceptos con el fin de conocer e identificar cada uno de ellos.

1.5.1 Mezclado físico o blending

Se trata del método más sencillo y económico relativamente hablando para mezclar plástico y el más utilizado industrialmente. Para este tipo de mezclas hay que considerar varios parámetros como la temperatura de fusión y degradación, de esta manera seleccionar la temperatura adecuada de mezcla sin que ninguno de

los componentes se degrade. El material obtenido luego de la mezcla dependerá de la miscibilidad entre materiales.

Si los materiales mezclados son inmiscibles, se obtiene un sistema bifásico, actuando como matriz el polímero de mayor cantidad, y como fase dispersa el de menor cantidad. Si los materiales son miscibles en su totalidad, la sinergia de propiedades de los materiales es alta, dotando de nuevas propiedades tanto terminas como mecánicas al compuesto [88]. El proceso de mezcla física se lo realiza por medio de un proceso de extrusión, por la acción del tornillo de extrusión a una velocidad específica y a temperaturas de extrusión previamente especificadas dependiendo de los materiales a procesar.

1.5.2 Plastificación

Existe varias teorías con las que se puede explicar los efectos de lubricación, las cuales se indican a continuación:

Teoría de lubricación: esta teoría contempla al lubricante como agente interno, el cual posibilita el movimiento de las cadenas poliméricas disminuyendo la fricción, facilitando el movimiento al estar expuesto a alguna carga [87].

Teoría de gel: el plastificante genera una debilitación de las fuerzas intermoleculares. En este caso el lubricante cubre los centros activos que tiene la cadena polimérica para interactuar con las cadenas colindantes y ello dificulta o minimiza las interacciones moleculares, permitiendo moverse más fácilmente, volviéndolo al material más dúctil [89].

Teoría de volumen libre: el plastificante se inserta entre las cadenas poliméricas, generando volumen libre. Las moléculas pueden interactuar con la cadena polimérica, formando espacio libre, generando una movilidad más fácil [87].

1.6 Nanocompuestos

El desarrollo de nanocompuestos se debe al avance tecnológico, permitiendo obtener nanocompuestos poliméricos multifuncionales con características obtenidas de la sinergia de las propiedades de los polímeros y la nanocarga [67].

La incorporación de nano partículas de escala de 1–100nm de longitud, en una matriz polimérica da como resultado a nanocompuestos poliméricos con propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, térmicas y mecánicas deseables, dependiendo de la nanocarga empleada. La cantidad de nano partículas incorporadas en los nanocompuestos puede ser tan baja del orden del 0,5% al 5%, debido por la relación superficie-volumen y densidad de las nano partículas. Los nanocompuestos poliméricos son diferentes a los polímeros reforzados convencionales en los que se incorporan cargas macroscópicas orgánicas o inorgánicas en matrices poliméricas [90].

Los nanocompuestos es solo posible obtenerlos si la nanocarga se dispersan uniformemente por toda la matriz polimérica generando el interfaz unidimensional en el nanocompuestos, para explorar su máximo potencial [91].

1.6.1 Nanocompuestos con nanotubos de carbono de pared múltiple

El desarrollo de nanocompuestos, por las características que estos ofrecen, son de mucha importancia/interés para centro de desarrollo de materiales e investigadores.

Dentro de los materiales más utilizados como nano cargas, se encuentran los nanotubos de carbono (NTs), por las excelentes características que aportan a la matriz polimérica.

En este ítem se citarán algunos desarrollos de materiales de ácido poli láctico con nanotubos de carbono, sus características, propiedades y aplicaciones, con el fin de determinar el desarrollo obtenido por los mismos y dar un enfoque al presente desarrollo de tesis.

Grupos de investigación de universidades y centros de desarrollo han analizado mezclas de PLA/MWCNTs en diferentes porcentajes en peso, caracterizándolos térmica, reologica y mecánicamente, determinado como influye los nanotubos de carbono en la matriz polimérica.

Caracterización mecánica de PLA/MWCNTs 0,5%, revelaron que el módulo de flexión aumenta de 102,3 a 120MPa, incrementando un 17,5% [92]. Otro estudio de PLA con cargas de MWCNTs a porcentajes de 1, 2, 5 y 7%, aumentan el módulo de 5,32 a 6,43GPa, y la nanodureza de 0,22 a 0,48 GPa, incrementa a medida que aumenta el porcentaje de nanotubos de carbono en la matriz polimérica [93][94].

Características térmicas analizadas de PLA puro y compuestos PLA cargado hasta el 3% MWCNTs, indican que las propiedades térmicas varían mostrando, un aumento de 4°C de Tg a medida que aumenta el porcentaje de nanotubos, y disminuye 5°C de la Tm [95].

La temperatura de cristalización del PLA disminuye al mezclarlo con nanotubos de carbono, según indica una investigación que revela que: PLA puro tiene una Tc de 109,6, y que PLA cargado con nanotubos de carbono disminuye a 99,2; 98,3; 97,5; 96,3°C, en cargas de 0,02; 0,05; 0,1 y 0,2% de CNTs respectivamente. También determinan que la viscosidad del PLA a medida que aumenta los nanotubos aumenta, disminuyendo el flujo [94].

Otras investigaciones revelan que la modificación de nanotubos de carbono mejora la distribución en PLA, determinando que los nanotubos disminuyen la

resistencia eléctrica de $5,46 \times 10^{15}$ a $2,61 \times 10^2 \Omega$, por la conducción eléctrica que favorece los nanotubos [96][97][92].

Existen muchos más estudios relacionados con la caracterización de nano compuestos como los descritos por Abozar A, Mainak M y A Tehrane, en el artículo intitulado “Polylactic Acid (PLA) Carbon Nanotubes Nanocomposites” [98].

1.6.2 Nanocompuestos con nanotubos de Halloysita

Los nanotubos de Halloysita por sus buenas propiedades mecánicas y por sus características de biocompatibilidad, ha hecho que muchos grupos de investigación realicen estudios de ácido poliláctico con la incorporación de nanotubos de halloysita.

A continuación, citaremos algunos estudios realizados de por varios grupos de investigación de procesos de caracterización de nanocompuestos de Halloysita.

Caracterización térmica: Caracterización térmica de PLA con 1, 3, 5, 7% en peso de Halloysita, determinan que la Tg y Tm no sufren cambio significativos con respecto al PLA puro, la Tc, de igual manera como los nanocompuestos de CNTs, se observa una disminución de la misma de $135,74$ a $125,32$ °C, de PLA puro con respecto a PLA con 1% HNTs, se observa que al aumentar la cantidad de nanotubos de halloysita no hay un cambio significativo de los nanocompuestos de la Tc [99][100].

Caracterización mecánica: El ácido poliláctico cargado con nano tubos de Halloysita de 1, 3, 5, 7% en peso, sufren un aumento de en la resistencia a la tracción y módulo de elasticidad [99][101].

Varios grupos de investigación han realizado análisis mecánicos en el cual se

identifica que los nanotubos de Halloysita aumentan la resistencia mecánica del material y al mismo tiempo aumenta la flexibilidad [101][102][103][104].

1.6.3 Aplicaciones de nanocompuestos de PLA con nanotubos de carbono, nanofibras de carbono y nanotubos de Halloysita

Por las buenas características térmicas, mecánicas y reológicas de los nanocompuestos, muchos centros de investigación han descrito algunas potenciales aplicaciones de estos materiales, a continuación, se citan algunas aplicaciones.

Los nano compuestos de PLA/MWCNTs y PLA/CNFs por tener una matriz polimérica biodegradable y biocompatible, y nanomateriales con buenas características mecánicas y de conductividad, han sido estudiados por muchos investigadores aplicaciones tanto medicas como industriales (Tabla 1.6).

Tabla 1.6: Propiedades y aplicaciones de los nanocompuestos de PLA/MWCNTs y PLA/CNFs

Fuente: Autor

Propiedad	Aplicación	Referencia
Interacciones (Medica)	Utilizado para lacarga de fármacos hidrofóbicos / inorgánicos, liberación dependiente del pH, suministro de ARN	[105] [106] [107]
Efecto fototérmico (Medica)	Utilizado para aumentar la efectividad de los sistemas de administración de fármacos o fármacos dirigidos	[108] [109] [110] [111] [112]
Vehículo / columna vertebral (Imágenes médicas)	Conjugado con fluoróforos, o relleno de partículas magnéticas para bioimagen	[113] [114] [115]
Señales topográficas	El diseño ayuda a promover la regeneración de los tejidos lesionados .	[118] [119] [120] [109]
Conductividad	Regeneración: los materiales conductores imitan potenciales de acción. Biosensores: se utilizan como electrodos o funcionalización de electrodos de biosensores.	[121] [122] [110] [109] [105]
Propiedades mecánicas: rigidez y elasticidad.	Los nanomateriales de carbono proporcionan una resistencia mecánica comparable a la del hueso natural.	[123] [124] [125] [126] [109]
Absorción de proteínas (Medica)	Proporciona estabilidad y aumenta la concentración local de factores de crecimiento y quimiocinas.	[123] [105]

Los nanocompuestos de PLA/HNTs, por tratarse de un nano material cerámico biocompatible, con excelentes propiedades mecánicas, varios investigadores han estudiado aplicaciones, las cuales citaremos algunas de ellas (tabla 1.7).

Tabla 1.7: Propiedades y aplicaciones de los nanocompuestos de PLA/HNTs

Fuente: Autor

Propiedad	Aplicación	Referencia
Refuerzo Mecánico	Mejorar las propiedades mecánicas como esfuerzo a la tracción.	[127][102]
Estabilidad Térmica	Mejoramiento de la temperatura de descomposición del PLA.	[128][99] [102]
Comportamiento de cristalización.	Las cristalinidades de los compuestos de HNTs-PLA fueron significativamente superiores al PLA puro, por el efecto nucleante que genera.	[127][102] [129]
Ignifugo / resistencia a la llama		
Andamios para ingeniería de tejidos	Reparación de andamios de ingeniería de tejidos, las películas de bionanocompuestos compatibles con las células de osteoblastos y fibroblastos.	[130]
Transporte de medicamentos, cuidado de heridas		
Implantes óseos	Los compuestos biodegradables con buenas propiedades mecánicas por efecto de los HNTs, para aplicaciones de implante óseas.	[131][132]

Referencias

- [1] M. Chao, D. Xue, T. Liu, H. Yang, and B. J. Hall, “What are the drivers of microplastic toxicity? Comparing the toxicity of plastic chemicals and particles to *Daphnia magna*,” *J. Anxiety Disord.*, p. 102248, 2020.
- [2] R. Auras, L. T. Lim, S. E. M. Selke, and H. Tsuji, *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley Sons, Inc., 2010.
- [3] L. Avérous and E. Pollet, “Green Energy and Technology,” *Environ. Silic. Nano-Biocomposites*, vol. 10, 2012.
- [4] Y. Ikada and H. Tsuji, “Biodegradable polyesters for medical and ecological applications,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 21, no. 3, pp. 117–132, Feb. 2000.
- [5] M. Niaounakis, “Definitions of Terms and Types of Biopolymers,” *Biopolym. Appl. Trends*, pp. 1–90, Jan. 2015.

- [6] M. Niaounakis, "Introduction," in *Biopolymers: Processing and Products*, Elsevier, 2015, pp. 1–77.
- [7] M. Okada, "Chemical syntheses of biodegradable polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, no. 1, pp. 87–133, Feb. 2002.
- [8] E. Chaabouni, F. Gassara, and S. K. Brar, "Biopolymers Synthesis and Application," in *Biotransformation of Waste Biomass into High Value Biochemicals*, New York, NY: Springer New York, 2014, pp. 415–443.
- [9] L. Jiang and J. Zhang, "Biodegradable and Biobased Polymers," *Appl. Plast. Eng. Handb.*, pp. 127–143, Jan. 2017.
- [10] U. Pagga, D. B. Beimborn, and M. Yamamoto, "Biodegradability and compostability of polymers—test methods and criteria for evaluation," *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 4, no. 3, pp. 173–178, Jul. 1996.
- [11] S. El-Kadi, *Bioplastic production from inexpensive sources: bacterial biosynthesis, cultivation system, production and biodegradability / monograph*. VDM Verlag Dr. Muller, 2010.
- [12] M. M. Reddy, S. Vivekanandhan, M. Misra, S. K. Bhatia, and A. K. Mohanty, "Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1653–1689, Oct. 2013.
- [13] A. Labeaga, V. Tutor, J. De Dios, C. Ruiz, and F. De Ciencias, "Polímeros biodegradables. Importancia y potenciales," 2018.
- [14] S. Kumar Yashwant Singh Parmar and T. KS, "Bioplastics-classification, production and their potential food applications," 2017.
- [15] L. Á. da Silva, "Bioplásticos: obtención y aplicaciones de polihidroxicanoatos," 2016.

-
- [16] J. Li, D. Li, Z. Song, S. Shang, and Y. Guo, "Preparation and properties of wood plastic composite reinforced by ultralong cellulose nanofibers," *Polym. Compos.*, vol. 37, no. 4, pp. 1206–1215, 2016.
- [17] Ecosectores, "La producción de bioplásticos PLA se disparará en los próximos diez años," 2011. [Online]. Available: <https://www.ecosectores.com/DetalleArticulo/tabid/64/ArticleId/626/La-produccion-de-bioplasticos-PLA-se-disparara-en-los-proximos-diez-anos.aspx>. [Accessed: 22-Jul-2019].
- [18] M. Jamshidian, E. A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, and S. Desobry, "Polylactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 9, no. 5, pp. 552–571, Aug. 2010.
- [19] J. Luc Wertz, "L'amidon et le PLA: deux biopolymères sur le marché," 2011.
- [20] J. Lunt, "Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 59, no. 1–3, pp. 145–152, Jan. 1998.
- [21] R. Pradhan, M. Misra, L. Erickson, and A. Mohanty, "Compostability and biodegradation study of PLA–wheat straw and PLA–soy straw based green composites in simulated composting bioreactor," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 21, pp. 8489–8491, Nov. 2010.
- [22] C. H. Tsou et al., "Preparation and characterization of Bioplastic-Based green renewable composites from tapioca with acetyl tributyl citrate as a plasticizer," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 8, pp. 5617–5632, 2014.
- [23] Y. He et al., "Modified natural halloysite/potato starch composite films," *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, no. 4, pp. 2706–2711, Mar. 2012.

- [24] E. Chiellini, P. Cinelli, F. Chiellini, and S. H. Imam, “Environmentally Degradable Bio-Based Polymeric Blends and Composites,” *Macromol. Biosci.*, vol. 4, no. 3, pp. 218–231, Mar. 2004.
- [25] M. Scatto et al., “Plasticized and nanofilled poly(lactic acid)-based cast films: Effect of plasticizer and organoclay on processability and final properties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, no. 6, pp. 4947–4956, Mar. 2013.
- [26] E. Castro-Aguirre, F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, and R. Auras, “Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 107, pp. 333–366, Dec. 2016.
- [27] Y. Cheng, S. Deng, P. Chen, and R. Ruan, “Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review,” *Front. Chem. China*, vol. 4, no. 3, pp. 259–264, Sep. 2009.
- [28] L. Bo, “Synthesis of polylactic acid,” *J. Clin. Rehabil. Tissue Eng. Res.*, vol. 12, no. 23, pp. 4594–4596, 2008.
- [29] R. A. Auras, L. T. Lim, S. E. Selke, and H. Tsuji, *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. 2011.
- [30] F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O. O. Santana, and M. L. MasPOCH, “Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 2, pp. 116–125, Feb. 2010.
- [31] J. Goswami, N. Bhatnagar, S. Mohanty, and A. K. Ghosh, “Processing and characterization of poly(lactic acid) based bioactive composites for biomedical scaffold application,” *Express Polym. Lett.*, vol. 7, no. 9, pp. 767–777, 2013.
- [32] L.-T. Lim, R. Auras, and M. Rubino, “Processing technologies for poly(lactic acid),” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 8, pp. 820–852, Aug. 2008.

-
- [33] NAtureWorks, “Ingeo™ Biopolymer 6201D Technical Data Sheet Fiber Melt Spinning.”
- [34] UL Prospector, “Ácido poliláctico (PLA) Propiedades típicas.” [Online]. Available: <https://plastics.ulprospector.com/es/generics/34/c/t/acido-polilactico-pla-properties-processing>. [Accessed: 24-Jul-2019].
- [35] F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O. O. Santana, and M. L. MasPOCH, “Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 2, pp. 116–125, Feb. 2010.
- [36] M. Arrieta and J. Lopez, “Films de PLA y PLA-PHB plastificados para su aplicación en envases de alimentos. Caracterización y análisis de los procesos de degradación.”
- [37] J. Cesar and V. Infante, “RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDADES DE FILMS DE NANOCOMPUESTOS DE PLA,” 2012.
- [38] K. Joziassse, “Total Corbion PLA: An innovative Joint Venture making PLA innovations a reality,” 2017.
- [39] J. R. Dorgan, H. Lehermeier, and M. Mang, “Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s,” 2000.
- [40] M. A. Elsayy, K. H. Kim, J. W. Park, and A. Deep, “Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, no. November, pp. 1346–1352, 2017.
- [41] A. Göpferich, “Mechanisms of polymer degradation and erosion,” *Biomaterials*, vol. 17, no. 2, pp. 103–114, Jan. 1996.
- [42] F. Signori, M.-B. Coltelli, and S. Bronco, “Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their

- blends upon melt processing,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 1, pp. 74–82, Jan. 2009.
- [43] A. I. da S. Araújo, “Thermal and UV stability of PLA nanocomposites,” 2012.
- [44] A. Ali Shah, F. Hasan, A. Hameed, and S. Ahmed, “Biological degradation of plastics: A comprehensive review,” 2008.
- [45] M. Agarwal, K. W. Koelling, and J. J. Chalmers, “Characterization of the degradation of polylactic acid polymer in a solid substrate environment,” *Biotechnol. Prog.*, vol. 14, no. 3, pp. 517–526, Jun. 1998.
- [46] G. H. Yew, A. M. Mohd Yusof, Z. A. Mohd Ishak, and U. S. Ishiaku, “Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, no. 3, pp. 488–500, Dec. 2005.
- [47] A. Pellis et al., “Biocatalyzed approach for the surface functionalization of poly(L-lactic acid) films using hydrolytic enzymes,” *Biotechnol. J.*, vol. 10, no. 11, pp. 1739–1749, Sep. 2015.
- [48] M. Murariu and P. Dubois, “PLA composites: From production to properties,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 107, pp. 17–46, Dec. 2016.
- [49] J. Ren, *Biodegradable poly (lactic acid): synthesis, modification, processing and applications*. 2011.
- [50] J. Lunt and A. L. Shafer, “Polylactic Acid Polymers from Com. Applications in the Textiles Industry,” *J. Ind. Text.*, vol. 29, no. 3, pp. 191–205, Jan. 2000.
- [51] lois Scheyer and A. Chiweshe, “Application and Performance of Disperse Dyes on Polylactic Acid (PLA) Fabric,” 2001.

-
- [52] S. Padee et al., "Preparation of Poly(Lactic Acid) and Poly(Trimethylene Terephthalate) Blend Fibers for Textile Application," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 534–541, Jan. 2013.
- [53] M. Vert, G. Schwarch, and J. Coudane, "Present and Future of PLA Polymers," *J. Macromol. Sci. Part A*, vol. 32, no. 4, pp. 787–796, Apr. 1995.
- [54] A. S. Materials, *EMR / ESR / EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials*.
- [55] C. Buzea, I. I. Pacheco, and K. Robbie, "Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity," *Biointerphases*, vol. 2, no. 4, pp. MR17–MR71, Dec. 2007.
- [56] "Fundamentals of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites," *Nanomater. Polym. Nanocomposites*, pp. 1–45, Jan. 2019.
- [57] S. S. Sanjay and A. C. Pandey, "A Brief Manifestation of Nanotechnology," Springer, New Delhi, 2017, pp. 47–63.
- [58] K. Parveen, V. Banse, and L. Ledwani, "Green synthesis of nanoparticles: Their advantages and disadvantages," vol. 1724, p. 20048, 2016.
- [59] Angel Herráez, "Las asombrosas estructuras del carbono: fullerenos, grafenos y nanotubos," *Apuntes de Ciencias*, pp. 25–25, 2011.
- [60] M. Maubert, L. Soto, A. M. León, and J. Flores, "NANOTUBOS DE CARBONO-LA ERA DE LA NANOTECNOLOGÍA."
- [61] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties And Applications*. PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 2004.
- [62] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 1991.

- [63] B. . Demczyk et al., “Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 334, no. 1–2, pp. 173–178, Sep. 2002.
- [64] K. Talukdar, R. Agrawala, and A. K. Mitra, “Dependence of mechanical characteristics and the fracture and buckling behavior of single-walled carbon nanotubes on their geometry,” *New Carbon Mater.*, vol. 26, no. 6, pp. 408–416, Dec. 2011.
- [65] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, and T. Thio, “Electrical conductivity of individual carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 382, no. 6586, pp. 54–56, 1996.
- [66] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, and A. Zettl, “Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes.”
- [67] J.-M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, and P. Dubois, “Polylactide (PLA)-based nanocomposites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1504–1542, Oct. 2013.
- [68] I. US Research Nanomaterials, “The Advanced Nanomaterials Provider.” [Online]. Available: <https://www.us-nano.com/home>. [Accessed: 01-Aug-2019].
- [69] K. T. Ramesh, “Nanomaterials,” in *Nanomaterials*, Boston, MA: Springer US, 2009, pp. 1–20.
- [70] T. . Hughes and C. R. Chambers, “Manufacture of Carbon Filaments,” 405,480, 1889.
- [71] K. P. DE JONG and J. W. GEUS, “Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications,” *Catal. Rev.*, vol. 42, no. 4, pp. 481–510, Nov. 2000.

-
- [72] R. T. K. Baker, "Carbon Nanofibers," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001, pp. 932–941.
- [73] G. Morales Antigüedad, "PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA REFORZADOS CON NANOFIBRAS DE CARBONO PARA APLICACIONES TECNOLÓGICAS," 2008.
- [74] P. Yuan, D. Tan, and F. Annabi-Bergaya, "Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects," 2015.
- [75] A. M. Carrillo, C. M. Urruchurto, and J. G. Carriazo1, "CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y TEXTURAL DE UNA HALOISITA ´ COLOMBIANA," vol. 13, no. 3, pp. 563–571, 2014.
- [76] E. Joussein, S. Petit, and B. Delvaux, "Behavior of halloysite clay under formamide treatment," *Appl. Clay Sci.*, vol. 35, no. 1–2, pp. 17–24, Jan. 2007.
- [77] P. Yuan et al., "Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with -aminopropyltriethoxysilane," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 40, pp. 15742–15751, 2008.
- [78] M. J. SAIF and H. M. ASIF, "ESCALATING APPLICATIONS OF HALLOYSITE NANOTUBES," *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 2949–2953, Jun. 2015.
- [79] H. Yang, Y. Zhang, and J. Ouyang, "Physicochemical Properties of Halloysite," *Dev. Clay Sci.*, vol. 7, pp. 67–91, Jan. 2016.
- [80] S. R. Levis and P. B. Deasy, "Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system," *Int. J. Pharm.*, vol. 243, no. 1–2, pp. 125–134, Aug. 2002.

- [81] D. Rawtani, Y. K. Agrawal, and D. Rawtani, "MULTIFARIOUS APPLICATIONS OF HALLOYSITE NANOTUBES: A REVIEW," 2012.
- [82] T. Mekonnen, P. Mussone, H. Khalil, and D. Bressler, "Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 43, p. 13379, Oct. 2013.
- [83] M. Murariu, A. Da Silva Ferreira, M. Alexandre, and P. Dubois, "Polylactide (PLA) designed with desired end-use properties: 1. PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 19, no. 6, pp. 636–646, Jun. 2008.
- [84] N. Prempeh, J. Li, D. Liu, K. Das, S. Maiti, and Y. Zhang, "Plasticizing effects of epoxidized sun flower oil on biodegradable polylactide films: A comparative study," *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 56, no. 6, pp. 856–863, Nov. 2014.
- [85] B. Chieng et al., "Epoxidized Vegetable Oils Plasticized Poly(lactic acid) Biocomposites: Mechanical, Thermal and Morphology Properties," *Molecules*, vol. 19, no. 10, pp. 16024–16038, Oct. 2014.
- [86] J. M. Ferri, D. Garcia-Garcia, L. Sánchez-Nacher, O. Fenollar, and R. Balart, "The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly(lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends," *Carbohydr. Polym.*, vol. 147, pp. 60–68, Aug. 2016.
- [87] J. M. Ferri Azor, R. A. Balart Gimeno, and O. Fenollar Gimeno, "Desarrollo de formulaciones derivadas de ácido poliláctico (PLA), mediante plastificación e incorporación de aditivos de origen natural," *Universitat Politècnica de València*, 2017.
- [88] R. Balart, J. López, L. Sánchez, and A. Nadal, *Introducción a la ciencia e ingeniería de polímeros*. Alcoy: Alfagràfic S.A., 201AD.

-
- [89] V. Sáez, E. Hernáez, and L. Sanz, “Liberación controlada de fármacos. Hidrogeles,” 2003.
- [90] R. Mishra, J. Militky, R. Mishra, and J. Militky, “Nanocomposites,” *Nanotechnol. Text.*, pp. 263–310, Jan. 2019.
- [91] N. Karak, *Nanomaterials and polymer nanocomposites: raw materials to applications.*
- [92] C.-F. Kuan, H.-C. Kuan, C.-C. M. Ma, and C.-H. Chen, “Mechanical and electrical properties of multi-wall carbon nanotube/poly(lactic acid) composites,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, no. 5–6, pp. 1395–1398, May 2008.
- [93] W.-M. Chiu, Y.-A. Chang, H.-Y. Kuo, M.-H. Lin, and H.-C. Wen, “A study of carbon nanotubes/biodegradable plastic polylactic acid composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 108, no. 5, pp. 3024–3030, Jun. 2008.
- [94] S. H. Park, S. G. Lee, and S. H. Kim, “Isothermal crystallization behavior and mechanical properties of polylactide/carbon nanotube nanocomposites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 46, pp. 11–18, Mar. 2013.
- [95] C.-S. Wu and H.-T. Liao, “Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, no. 15, pp. 4449–4458, Jul. 2007.
- [96] P. Pötschke et al., “Liquid sensing properties of fibres prepared by melt spinning from poly(lactic acid) containing multi-walled carbon nanotubes,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 2, pp. 343–349, Feb. 2010.
- [97] H. C. Peng, C. F. Kuan, C. H. Chen, K. C. Lin, and H. C. Kuan, “Study on the Preparation and Properties of Multiwall Carbon Nanotube Reinforced Biodegradable Polymer Blend,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 239–242, pp. 145–149, May 2011.

- [98] A. Akbari, M. Majumder, and A. Tehrani, "Polylactic Acid (PLA) Carbon Nanotube Nanocomposites," 2015, pp. 283–297.
- [99] W. Wu, X. Cao, Y. Zhang, and G. He, "Polylactide/halloysite nanotube nanocomposites: Thermal, mechanical properties, and foam processing," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 1, pp. 443–452, Oct. 2013.
- [100] A. M. Alakrach et al., "Thermal properties of PLA/HNTs composites: Effect of different halloysite nanotube," vol. 2030, p. 20052, 2018.
- [101] W. L. Tham, B. T. Poh, Z. A. Mohd Ishak, and W. S. Chow, "Thermal behaviors and mechanical properties of halloysite nanotube-reinforced poly(lactic acid) nanocomposites," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 118, no. 3, pp. 1639–1647, Dec. 2014.
- [102] K. Prashantha, B. Lecouvet, M. Sclavons, M. F. Lacrampe, and P. Krawczak, "Poly(lactic acid)/halloysite nanotubes nanocomposites: Structure, thermal, and mechanical properties as a function of halloysite treatment," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, no. 3, p. n/a-n/a, May 2012.
- [103] A. M. Alakrach et al., "The Effects of Tensile Properties of PLA/HNTs-ZrO₂ Bionanocomposites," *J. Phys.*, 2017.
- [104] A. M. Alakrach et al., "Modification of halloysite filler with phosphonium based deep eutectic solvents for PLA/HNTs composites," vol. 2030, p. 20053, 2018.
- [105] E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, and P. Aranda, "PROGRESS IN BIONANOCOMPOSITE MATERIALS," 2009, pp. 149–189.
- [106] K. Liu, Y. Wang, H. Li, and Y. Duan, "A facile one-pot synthesis of starch functionalized graphene as nano-carrier for pH sensitive and starch-mediated drug delivery," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 128, pp. 86–93, Apr. 2015.

- [107] R. Mo, T. Jiang, W. Sun, and Z. Gu, "ATP-responsive DNA-graphene hybrid nanoaggregates for anticancer drug delivery," *Biomaterials*, vol. 50, pp. 67–74, May 2015.
- [108] J. Cheng, Y. Jun, J. Qin, and S.-H. Lee, "Electrospinning versus microfluidic spinning of functional fibers for biomedical applications," *Biomaterials*, vol. 114, pp. 121–143, Jan. 2017.
- [109] X. Li et al., "The applications of conductive nanomaterials in the biomedical field," *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, vol. 104, no. 1, pp. 322–339, Jan. 2016.
- [110] Z. Zhang et al., "Electrospun PLA/MWCNTs composite nanofibers for combined chemo- and photothermal therapy," *Acta Biomater.*, vol. 26, pp. 115–123, Oct. 2015.
- [111] S. Singh and S. S. Ray, "Polylactide Based Nanostructured Biomaterials and Their Applications," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 8, pp. 2596–2615, Aug. 2007.
- [112] G. Yang, X. Li, Y. He, J. Ma, G. Ni, and S. Zhou, "From nano to micro to macro: Electrospun hierarchically structured polymeric fibers for biomedical applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 81, pp. 80–113, Jun. 2018.
- [113] A. Kundu, S. Nandi, P. Das, and A. K. Nandi, "Fluorescent Graphene Oxide via Polymer Grafting: An Efficient Nanocarrier for Both Hydrophilic and Hydrophobic Drugs," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 6, pp. 3512–3523, Feb. 2015.
- [114] X. Shi, H. Gong, Y. Li, C. Wang, L. Cheng, and Z. Liu, "Graphene-based magnetic plasmonic nanocomposite for dual bioimaging and photothermal therapy," *Biomaterials*, vol. 34, no. 20, pp. 4786–4793, Jul. 2013.

- [115] X. Liu et al., “Design of Covalently Functionalized Carbon Nanotubes Filled with Metal Oxide Nanoparticles for Imaging, Therapy, and Magnetic Manipulation,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 11, pp. 11290–11304, Nov. 2014.
- [116] H. Dong, W. Gao, F. Yan, H. Ji, and H. Ju, “Fluorescence Resonance Energy Transfer between Quantum Dots and Graphene Oxide for Sensing Biomolecules,” *Anal. Chem.*, vol. 82, no. 13, pp. 5511–5517, Jul. 2010.
- [117] C.-H. Lu, H.-H. Yang, C.-L. Zhu, X. Chen, and G.-N. Chen, “A Graphene Platform for Sensing Biomolecules,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 48, no. 26, pp. 4785–4787, Jun. 2009.
- [118] J. Y. Lee, “Electrically Conducting Polymer-Based Nanofibrous Scaffolds for Tissue Engineering Applications,” *Polym. Rev.*, vol. 53, no. 3, pp. 443–459, Jul. 2013.
- [119] S. Shao et al., “Osteoblast function on electrically conductive electrospun PLA/MWCNTs nanofibers,” *Biomaterials*, vol. 32, no. 11, pp. 2821–2833, Apr. 2011.
- [120] C. Yang et al., “A facile electrospinning method to fabricate polylactide/graphene/MWCNTs nanofiber membrane for tissues scaffold,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 362, pp. 163–168, Jan. 2016.
- [121] C.-S. Chen et al., “Human stem cell neuronal differentiation on silk-carbon nanotube composite,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, p. 126, Feb. 2012.
- [122] W. Yu et al., “A novel electrospun nerve conduit enhanced by carbon nanotubes for peripheral nerve regeneration,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 16, p. 165102, Apr. 2014.
- [123] M. Kalbacova, A. Broz, J. Kong, and M. Kalbac, “Graphene substrates promote adherence of human osteoblasts and mesenchymal stromal cells,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 15, pp. 4323–4329, Dec. 2010.

-
- [124] C. Xie et al., “Biomimetic Mineralized Hierarchical Graphene Oxide/Chitosan Scaffolds with Adsorbability for Immobilization of Nanoparticles for Biomedical Applications,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 3, pp. 1707–1717, Jan. 2016.
- [125] M. Gu et al., “Is Graphene a Promising Nano-Material for Promoting Surface Modification of Implants or Scaffold Materials in Bone Tissue Engineering?,” *Tissue Eng. Part B Rev.*, vol. 20, no. 5, pp. 477–491, Oct. 2014.
- [126] J. Kim et al., “Bioactive effects of graphene oxide cell culture substratum on structure and function of human adipose-derived stem cells,” *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, vol. 101, no. 12, pp. 3520–3530, Dec. 2013.
- [127] M. Liu, Y. Zhang, and C. Zhou, “Nanocomposites of halloysite and polylactide,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 75–76, pp. 52–59, May 2013.
- [128] A. Alhuthali and I. M. Low, “Water absorption, mechanical, and thermal properties of halloysite nanotube reinforced vinyl-ester nanocomposites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 12, pp. 4260–4273, Jun. 2013.
- [129] C. M. Cobos, L. Garzón, J. López Martínez, O. Fenollar, and S. Ferrandiz, “Study of thermal and rheological properties of PLA loaded with carbon and halloysite nanotubes for additive manufacturing,” *Rapid Prototyp. J.*, no. January, p. RPJ-11-2018-0289, 2019.
- [130] D. Fix, D. V. Andreeva, Y. M. Lvov, D. G. Shchukin, and H. Möhwald, “Application of Inhibitor-Loaded Halloysite Nanotubes in Active Anti-Corrosive Coatings,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 11, pp. 1720–1727, Jun. 2009.
- [131] B.-H. Luo et al., “Nano-Composite of Poly(L-Lactide) and Halloysite Nanotubes Surface-Grafted with L-Lactide Oligomer Under Microwave Irradiation,” *J. Biomed. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 4, pp. 649–658, Apr. 2013.

- [132] J. Weisman, U. Jammalamadaka, K. Tappa, and D. Mills, “Doped Halloysite Nanotubes for Use in the 3D Printing of Medical Devices,” *Bioengineering*, vol. 4, no. 4, p. 96, Dec. 2017.
- [133] Matthew Luckie. CScamper: a scalable, extensible packet prober for active measurement of the internet, 2010.

Capítulo 2

Objetivos

2.1 Objetivo General

Caracterizar térmica, reológica y mecánicamente nanocompuestos de ácido poliláctico con nanotubos de carbono, nanotubos de halloysita y nano fibras de carbono, para aplicaciones en tecnologías aditivas (Impresión 3D).

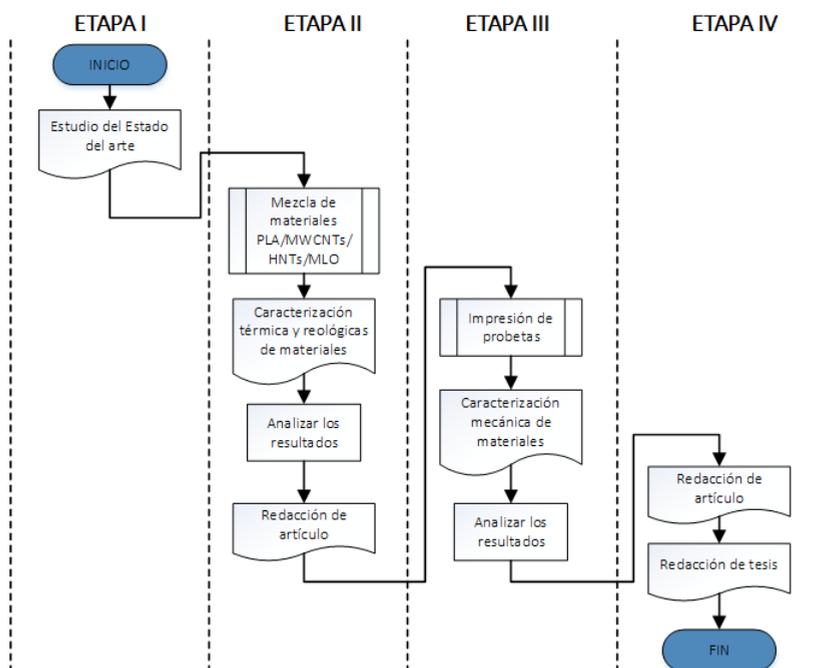
2.2 Objetivos Específicos

Para alcanzar el objetivo general, se estableció una serie de objetivos específicos:

- Evaluar las propiedades térmicas y reológicas de los nanocompuestos de ácido poliláctico (PLA) con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs), nanotubos de halloysita (HNTs) y nano fibras de carbono (CNF).

2. OBJETIVOS

- Establecer las propiedades térmicas, reológicas y morfológicas que genera la incorporación de plastificante aceite de linaza maleinizado (MLO) los nanocompuestos obtenidos de PLA/MWCNTs, PLA/HNT.
- Determinar las propiedades mecánicas de probetas impresas de nano compuestos de PLA/MWCNTs, PLA/HNT y PLA/MWCNTs/MLO, PLA/HNT/MLO, en sistema de impresión 3D de modelado por deposición fundida (MDF).
- Analizar las trayectorias de impresión para la obtención de mayor resistencia mecánica de probetas impresas.



El Diagrama presenta el proceso de “Caracterización de nano compuestos a base de nano- tubos de carbono y nanofibras para aplicación en tecnologías aditivas (Impresión 3D)”

Capítulo 3

Caracterización de nano compuestos de PLA/MWCNTs y PLA/HNTs a diferentes porcentajes de carga.

3.1 Resumen

En la investigación se propuso el uso de ácido poliláctico (PLA) como matriz en nanocompuestos, para presentar una alternativa en procesos de fabricación aditiva en sistemas de Modelado por de Deposición Fundida (FDM), describiendo sus condiciones térmicas y reológicas de PLA cargados con nanotubos de carbono

de pared múltiples (PLA/MWCNTs) y nanotubos de halloysita (PLA/HNTs) en posibles aplicaciones con fabricación aditiva.

Los nanocompuestos de PLA/MWCNTs y los PLA/HNTs se obtuvieron mediante fusión en una extrusora de doble tornillo co-rotativa. El PLA se mezcló con diferentes porcentajes de MWCNT y HNT en concentraciones de 0,5wt.%, 0,75wt.%, y 1wt.% en peso. Se utilizó caracterización de calorimetría diferencial de barrido (DSC), reometría capilar para caracterizar estos productos, junto con un análisis del índice de flujo de fusión (MFI).

Los datos de DSC revelaron que los nanocompuestos tenían una temperatura de transición vítrea $T_g=65\pm 2^\circ\text{C}$ y una temperatura de fusión $T_m=169\pm 1^\circ\text{C}$. La temperatura de cristalización de PLA / MWCNTs y PLA / HNTs estaba entre $107\pm 2^\circ\text{C}$ y 129°C , respectivamente. Los datos de viscosidad de PLA / MWCNTs y PLA / HNTs obtenidos por reometría capilar indicaron que la viscosidad de los materiales es la misma que la del PLA puro.

Estos resultados fueron confirmados por el mayor índice de fluidez en el análisis MFI.

3.2 Introducción

El PLA, un biopolímero natural, se ha convertido en una alternativa para evitar o disminuir el uso de recursos petroleros en procesos de FDM. Aunque el PLA tiene buenas propiedades mecánicas, también tiene ciertas desventajas, como baja resistencia térmica, bajas tasas de cizallamiento y cristalización, sin embargo, existen diferentes nanocompuestos de PLA que utilizan diferentes métodos de mezcla [1].

Los polímeros biodegradables naturales y los polímeros sintéticos basados en

materiales renovables son la base para el desarrollo sostenible de nuevos plásticos eco eficientes [2].

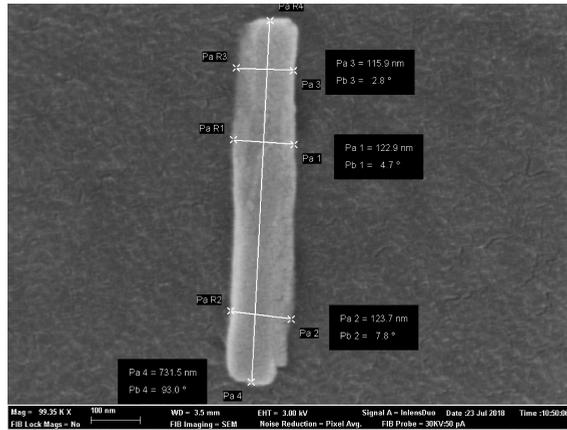
El ácido láctico es el ácido carboxílico natural más frecuente, el PLA es un termoplástico con rigidez similar al polietileno (PE) o al poli tereftalato de etilo (PET) [2][3].

El PLA ha sido probado para su posible uso en procesos de inyección y fabricación aditiva. Se han analizado sus características reológicas, mecánicas y térmicas para determinar los agentes que mejoran sus propiedades para la fabricación por inyección. También se han realizado estudios sobre la aplicación de PLA al modelado por deposición fundida (FDM) para determinar estrategias adecuadas para mejorar las características mecánicas de los componentes obtenidos mediante la fabricación aditiva [4][5].

Los nanotubos de carbono (CNT) y los nanotubos de halloysita (HNT) en una matriz de polímero PLA crean una clase de materiales novedosos con una amplia gama de características y aplicaciones.

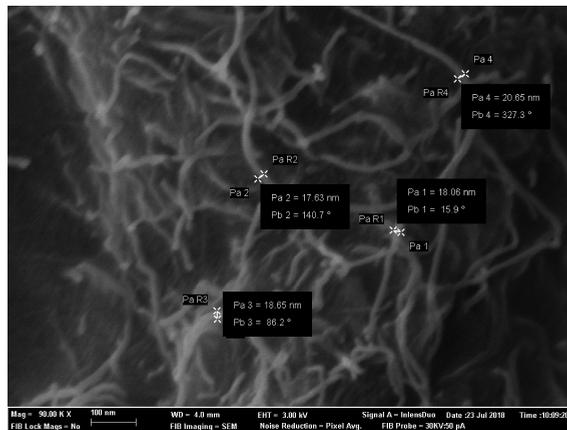
Los HNT se derivan de la arcilla, la halloysita está formada por la meteorización de diferentes tipos de rocas ígneas y no ígneas [6] y es químicamente similar a la caolinita, excepto que las capas unitarias de halloysita están separadas por un nanocable de gotas de agua.

3. CARACTERIZACIÓN DE NANO COMPUESTOS DE PLA/MWCNTs Y PLA/HNTs A DIFERENTES PORCENTAJES DE CARGA.



Fuente: Autor

Figura 3.1: SEM Nanotubos de Halloysita.



Fuente: Autor

Figura 3.2: SEM Nanotubos de Carbono.

Los nanotubos son estructuras cilíndricas entre diez y cincuenta mil veces más delgadas que un cabello, con extremos abiertos o cerrados por una tapa hemisférica y alcanzan una escala macroscópica de longitud [7].

El objetivo de la presente unidad fue determinar la influencia de los nanotubos de carbono y los nanotubos de halloysita en una matriz de polímero PLA y analizar las propiedades térmicas y la reológicas de los nanocompuestos obtenidos para su uso.

El nanocompuesto de halloysita se usaría en los campos de la medicina regenerativa y la ciencia farmacéutica.

El nanocompuesto de materiales basados en nanotubos de carbono de pared múltiple se aplicaría para obtener piezas industriales con el sistema FDM de impresión 3D.

3.3 Materiales y Métodos

Materiales

PLA (ácido láctico) fue suministrado por Ingeo™ Biopolymer 6201D, de Nature Works (Minnetonka, Minnesota, EE. UU.) Y se utilizó como matriz para nanocompuestos hechos de PLA/MWCNT y PLA/HNT.

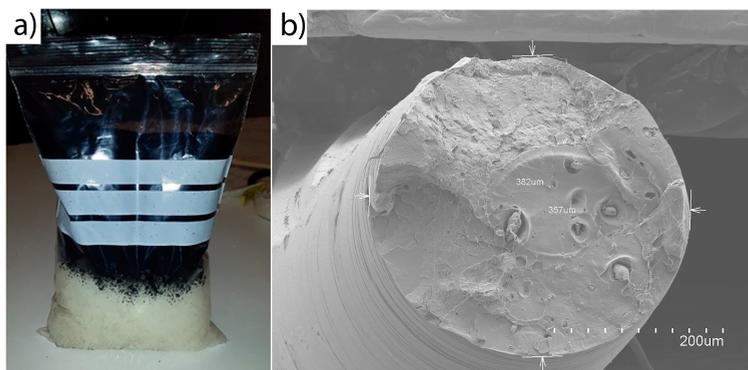
El nanotubo de carbono de pared múltiple NC 7000 fue suministrado por NANOCYL (Sambreville, Bélgica) y el nanotubo de halloysita se obtuvo de SIGMA - ALDRICH (Darmstadt, Alemania).

3. CARACTERIZACIÓN DE NANO COMPUESTOS DE PLA/MWCNTs Y PLA/HNTs A DIFERENTES PORCENTAJES DE CARGA.

Producción de nanocompuestos

Para evitar la degradación por hidrólisis [8][9], antes de la extrusión, el material se deshumece en un secador de aire caliente PIOVAN serie G-ESN de NatureWorks (Minnetonka, Minnesota, EE. UU.) a temperaturas entre 45 y 60 °C durante 8 horas.

Para cada mezcla de nano compuesto se pesó 1 kilogramo de PLA en el cual se adicióno el 0,5%, 0,75% y 1%, en peso de nanotubos de carbón de pared múltiple y nanotubos de halloysita (figura 3.3). Una vez obtenidas las mezclas se procedió a homogenizar en un tambor vibrador, para ser extruido.



Fuente Autor

Figura 3.3: a) PLA+MWCNTs previo a la mezcla por agitación. b) SEM de PLA/MWCNT 0,5% en peso de filamento obtenido en impresora 3D.

Los nanocompuestos PLA/MWCNT y PLA/HNT se prepararon por el método de fusión directa, y los materiales se mezclaron en una extrusora de doble tornillo co-rotativa (DUPRA), con un diámetro de tornillo de 30 mm y una relación L/D=20, girando a 40 RPM.

El perfil de temperatura de los cuatro controladores osciló entre 200, 203 y 205°C en las diferentes sonas del tornillo de extrusión.

Antes de la caracterización térmica y reológica, los compuestos se secaron a 60 °C durante 8h.

3.4 Caracterización de nanocompuestos

Calorimetría diferencial de barrido

Para determinar cualquier cambio en las temperaturas de transición vítrea T_g , temperatura de cristalización T_c y temperatura fusión T_m , con diferentes porcentajes de MWCNT y HNT, y la cantidad de calor absorbido o liberado a una temperatura constante durante un período de tiempo determinado [10], las temperaturas de transición vítrea, cristalización y fusión, se estudiaron mediante un calorímetro DSC (Mettler-Toledo International Inc), con un programa de temperatura de 30 a 350°C a 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno de 66 ml., de acuerdo con ISO_11357-1 e ISO_11357-3.

Reometría capilar

La reometría capilar puede identificar la viscosidad de corte, que es la medida principal de la resistencia al flujo y, por lo tanto, afecta los procesos reales, especialmente bajo cambios en la temperatura y la velocidad de flujo. El modelo Cross-WLF se utilizó para ajustar las curvas. Para las pruebas, se utilizó un reómetro capilar (Malvern Instruments Modelo RH2000) de acuerdo con la norma ASTM 3835-10.

Índice de Fluidez (MFI)

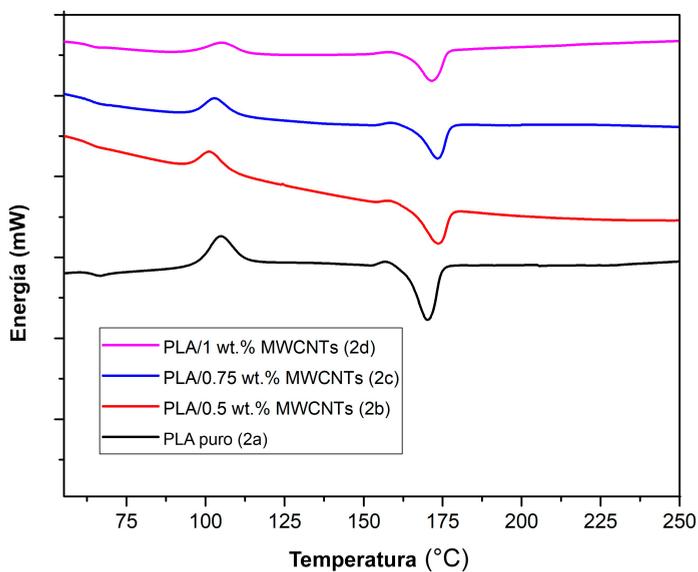
Las pruebas de índice de fluidez de los materiales se las realizo en (INDEXER MFI 3000 Series Qualitest International Inc), y se define como el peso en gramos

que fluye a través de un tubo capilar de un diámetro y longitud específicos en 10 minutos a una temperatura de 210 °C, de acuerdo con ISO 1133.

3.5 Resultados y discusión

Calorimetría diferencial de barrido

La Figura 3.4 compara las curvas DSC de PLA puro y los nanocompuestos de PLA con MWCNT.



Fuente Autor

Figura 3.4: Curvas DSC de PLA puro y de nanocompuestos PLA/MWCNT.

Los valores de sus propiedades térmicas se dan en la Tabla I. Las curvas de

PLA puro (curva 2a) y las de los nanocompuestos de PLA con 0,5wt.% en peso, 0,75wt.% y 1wt.% de MWCNT, (curvas 2b, 2c, 2d, respectivamente) muestran que la temperatura de transición vítrea de $T_g = 64,33$ °C (2a); $T_g = 63,86$ °C (2b); $T_g = 64,74$ °C (2c) y $T_g = 64,41$ °C (2d); de acuerdo con los hallazgos de [11].

Tabla 3.1: Parámetros térmicos de PLA con diferentes concentraciones de MWCNT obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Fuente: Autor

MWCNTs (wt%)	Propiedades térmicas PLA/MWCNTs/MLO 5 phr					
	$T_g(^{\circ}C)$	$T_{cc}(^{\circ}C)$	$\Delta H_{cc}(J \cdot g^{-1})$	$T_m(^{\circ}C)$	$\Delta H_m(J \cdot g^{-1})$	$T_d(^{\circ}C)$
0	64,33	105,55	20,62	170,69	38,12	328,19
0,5	63,86	105,45	18,58	171,53	35,85	322
0,75	64,74	108,26	20,68	171,87	32,58	329,78
1	64,41	105,14	14,57	170,90	31,6	325,12

ΔH_{cc} = Entalpia de Cristalización.
 ΔH_m = Entalpia de fusión

En la curva PLA pura (2a), está presente el pico exotérmico de la temperatura de cristalización; sin embargo, el pico endotérmico de la temperatura de fusión es $T_m = 169,81$ °C y la temperatura de degradación del material, $T_d = 325,26$ °C.

La temperatura de cristalización es un parámetro crucial en el proceso, tanto para la producción como para la fabricación de productos [12].

En la Figura 3.4, en los termogramas de PLA / 0,5%, 0,75% y 1% de MWCNT, se pueden ver picos de cristalización durante el ciclo DSC de los nanocompuestos, lo que indica que las cadenas de polímeros de PLA no cristalizaron por completo [13]. Las temperaturas de cristalización fueron 105,45 °C, 108,26 °C y 105,14 °C respectivamente.

La temperatura de fusión tanto de PLA puro y nanocompuestos no muestra

3. CARACTERIZACIÓN DE NANO COMPUESTOS DE PLA/MWCNTS Y PLA/HNTS A DIFERENTES PORCENTAJES DE CARGA.

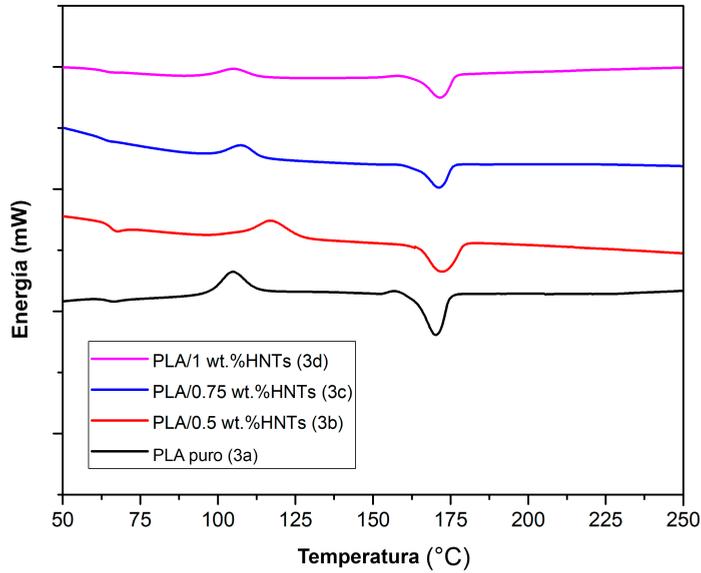
una diferencia significativa. Como se ve en la Tabla I, la temperatura de fusión (T_m) para PLA puro es $169,81^\circ\text{C}$; la de PLA/0,5wt.% MWCNT es $171,53^\circ\text{C}$; la de PLA/0,75 wt.% MWCNTs es $171,87^\circ\text{C}$ y la de PLA/1wt.% MWCNTs es $170,90^\circ\text{C}$. La diferencia entre la temperatura de fusión de los nanocompuestos de PLA y la de los MWCNT es de 2°C , lo que indica que los MWCNT no influyen en la temperatura de procesamiento.

La temperatura de degradación de los nanocompuestos PLA/MWCNT y el PLA puro oscila entre 322 y $325,12^\circ\text{C}$, debido a la degradación del PLA después de la ruptura de las cadenas de polímero y la pérdida de hidrógeno [14].

La Figura 3.5 proporciona las curvas DSC comparativas de nanocompuestos PLA puro y PLA con HNT. Sus propiedades térmicas se pueden ver en la Tabla II.

En las curvas DSC de nanocompuestos de PLA con 0,5wt.%, 0,75wt.% y 1wt.% de HNT, figura 3.5 (curvas 3b, 3c, 3d, respectivamente) y PLA puro (3a), la temperatura de transición vítrea es $T_g = 64,20^\circ\text{C}$; $T_g = 64,81^\circ\text{C}$; $T_g = 65,62^\circ\text{C}$ y $T_g = 65,77^\circ\text{C}$. Estos resultados son similares a la temperatura de transición vítrea de las curvas DSC de los nanocompuestos PLA MWCNT (Tabla I) y están de acuerdo con los hallazgos anteriores [11][15].

La curva de PLA puro (3a) muestra un pico de temperatura de cristalización exotérmico, y hay un pico endotérmico de la temperatura de fusión, $T_m = 169,81^\circ\text{C}$. La temperatura de degradación del material es $T_d = 319,15^\circ\text{C}$.



Fuente Autor

Figura 3.5: curvas DSC de PLA puro y de nanocompuestos PLA / HNT

Tabla 3.2: Parámetros térmicos de PLA con diferentes concentraciones de HNT obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Fuente: Autor

HTs (wt%)	Propiedades térmicas PLA/HNTs/MLO 5 phr					
	$T_g(^{\circ}C)$	$T_{cc}(^{\circ}C)$	$\Delta H_{cc}(J \cdot g^{-1})$	$T_m(^{\circ}C)$	$\Delta H_m(J \cdot g^{-1})$	$T_d(^{\circ}C)$
0	64,33	105,55	20,62	170,69	38,12	328,19
0,5	64,81	129,23	26,91	171	33,08	318,51
0,75	65,62	129,01	35,90	170,87	32,40	323,06
1	65,77	129,91	32,95	171,02	30,62	326,44

ΔH_{cc} = Entalpia de Cristalización.
 ΔH_m = Entalpia de fusión

3. CARACTERIZACIÓN DE NANO COMPUESTOS DE PLA/MWCNTs Y PLA/HNTs A DIFERENTES PORCENTAJES DE CARGA.

Como se puede ver en la tabla 3.2, la temperatura de cristalización (T_{cc}) obtenida en las diferentes pruebas de nanocompuestos PLA/HNT es 129°C, y 24°C más alta que la de los nanocompuestos PLA/CNT. Esta variación se debe a la diferencia en el coeficiente de conductividad térmica.

La temperatura de fusión (T_m) de los nanocompuestos PLA/HNT es 170,96 °C, similar a la de los compuestos PLA/MWCNT, lo que indica que los HNT no influyen en la temperatura de fusión del material, como se encuentra en [16].

Las temperaturas de degradación (T_d) de los compuestos PLA/HNT estaban entre 318 y 326 °C, valores similares a los obtenidos a partir de nanocompuestos PLA/MWCNT, lo que demuestra que los HNT no afectan la temperatura de degradación.

Reometría capilar

Los ensayos se realizaron a temperaturas de 175, 185, 195, 205 y 210 °C para observar la influencia de las nanocargas en la velocidad de corte del material (resistencia al flujo), lo que tiene un efecto práctico en los procesos de transformación de polímeros.

El ajuste de la curva se realizó en el software MatLab con los datos de reometría capilar para determinar la viscosidad de corte utilizando el modelo CrossWLF [17].

Las curvas de comportamiento reológico del PLA puro a diferentes temperaturas muestran que la viscosidad del PLA (resistencia al flujo) disminuye a medida que aumenta la temperatura del material (Figura 3.6).

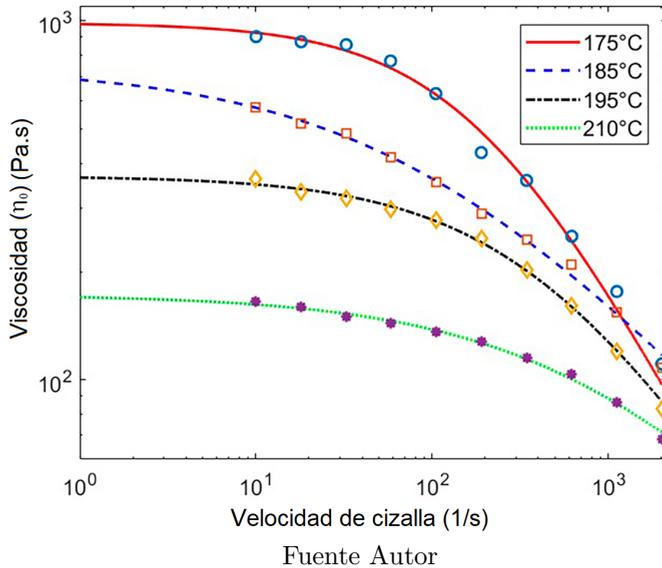
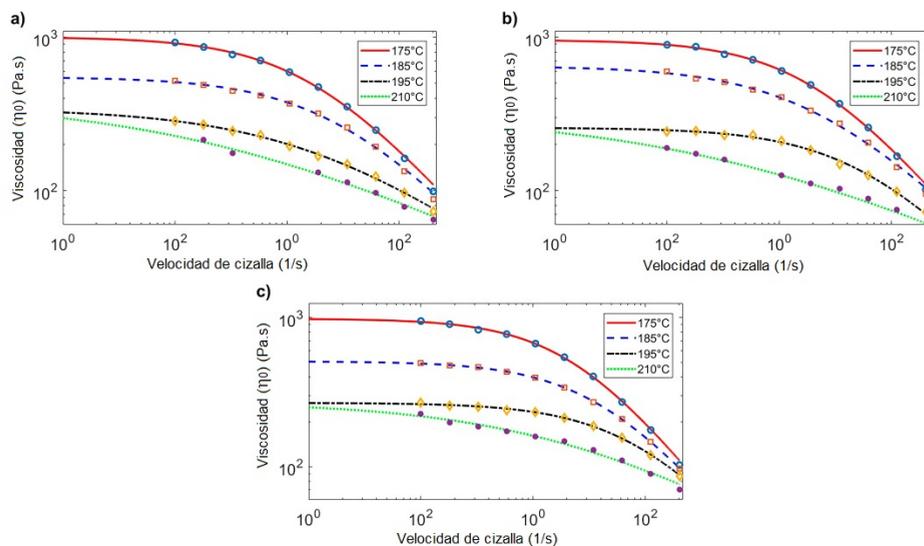


Figura 3.6: Variación de la viscosidad de PLA puro a diferente temperatura.

La Figura 3.7 muestra gráficos de viscosidad de corte versus velocidad de corte para nanocompuestos PLA/MWCNT a diferentes temperaturas. A medida que aumenta el esfuerzo cortante, la viscosidad del material disminuye, mostrando el comportamiento típico de un material pseudoplástico no newtoniano [18].

Cuando la temperatura de los nanocompuestos supera los 175 °C, el material no ofrece mayor resistencia al flujo, y la viscosidad es la misma que el PLA puro, debido a la influencia de los MWCNT. No se encontró una diferencia apreciable en la viscosidad entre los nanocompuestos PLA/0,5; 0,75 y 1 por ciento MWCNT, como se encontró entre la del gráfico PLA puro y los nanocompuestos.

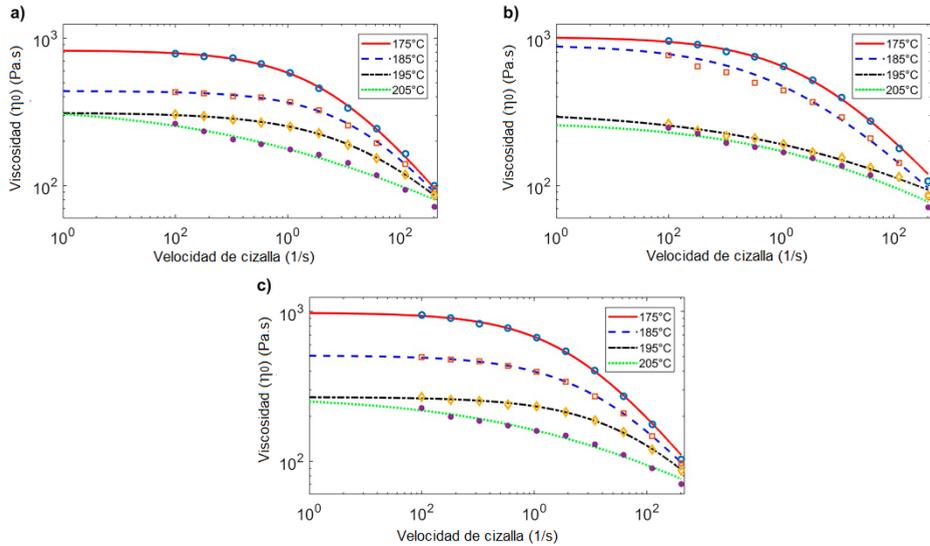
3. CARACTERIZACIÓN DE NANO COMPUESTOS DE PLA/MWCNTs Y PLA/HNTs A DIFERENTES PORCENTAJES DE CARGA.



Fuente Autor

Figura 3.7: Variación de la viscosidad de corte con velocidad de corte para mezclas de PLA/MWCNT.

Como se muestra en la Figura 3.8, a medida que aumenta el porcentaje de HNT, la resistencia al flujo disminuye debido a la poca rigidez de los nanotubos, lo que les permite cambiar de dirección con el flujo, y también debido a la escisión de la cadena por hidrólisis, lo que reduce la viscosidad de los nanocompuestos [18]. No fue posible probar PLA/1 por ciento de HNT a 210 °C porque el material fluyó demasiado rápido para obtener datos, como se encontró en [19].



Fuente Autor

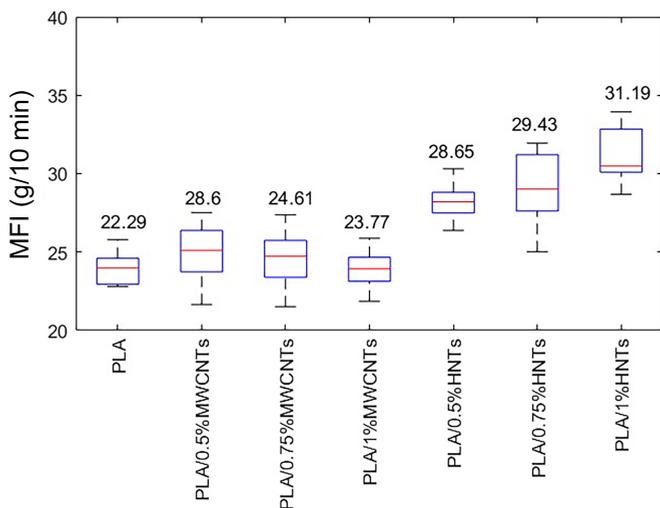
Figura 3.8: Variación de la viscosidad de corte con velocidad de corte para mezclas de PLA/HNT.

Índice de fluidez

Las propiedades del índice de flujo (MFI) del PLA puro y los nanocompuestos de PLA/MWCNT y PLA/HNT se estudiaron utilizando un plastografo Melt Indexer 3000Q2 (Qualitest International Inc) bajo UNE-EN_ISO_1133.

La prueba MFI en PLA puro, PLA/MWCNT y PLA/HNT realizada en porcentajes de carga de 0,5; 0,75 y 1 por ciento se puede ver en la Figura 3.9. El aumento del porcentaje de MWCNT redujo el MFI, que era lo opuesto al HNT carga.

3. CARACTERIZACIÓN DE NANO COMPUESTOS DE PLA/MWCNTs Y PLA/HNTs A DIFERENTES PORCENTAJES DE CARGA.



Fuente Autor

Figura 3.9: MFI de PLA puro y nanocompuestos de PLA/MWCNT y PLA/HNT con diferentes porcentajes de nanocarga.

En la Figura 3.9 se puede ver que la IMF se reduce a medida que aumenta el porcentaje de nanotubos de carbono, probablemente debido a la rigidez de la nanocarga, a diferencia de los HNT, cuya IMF aumenta con las nanocargas más altas. Esto probablemente se deba a la exfoliación / intercalación de una molécula o grupo, en este caso se supone que es el agua contenida en los nanotubos, de acuerdo con los resultados obtenidos en [20].

El análisis del comportamiento de cada uno de las nanocargas en la matriz polimérica indica que la fluidez de los MWCNT disminuye a medida que aumenta el porcentaje en peso, mientras que la fluidez de los HNT aumenta a medida que aumenta el porcentaje en peso. La mayor fluidez de estos materiales compuestos que la del PLA puro se debe a la degradación del PLA durante la extrusión causada por la escisión de las cadenas de oxígeno del PLA [21], que implica la pérdida de

peso molecular, como se encontró en [20].

3.6 Conclusiones

Las mezclas de PLA con MWCNT y HNT se obtuvieron de un proceso extrusión de doble husillo para analizar las propiedades reológicas de los materiales para un futuro estudio de aplicaciones de FDM.

Una comparación de los resultados indica que la variación de la temperatura de transición vítrea, la temperatura de fusión y la degradación está dentro de un rango de 4°C.

Se encontró una variación significativa de 24°C en la temperatura de cristalización, que se debe a la mayor conductividad térmica de los MWCNT, a diferencia de la HNT.

Los valores de viscosidad de los nanocompuesto de PLA/MWCNT de 0,5; 0,75 y 1wt.%, aumentan 28, 10 y 7% respectivamente, con respecto al PLA puro, debido a la división de la cadena PLA por hidrólisis.

Los valores de viscosidad de los nanocompuesto de PLA/HNT de 0,5; 0,75 y 1wt.%, aumenta 28, 32 y 40% respectivamente, con respecto al PLA puro, debido a la escisión presente en el proceso de extrusión, teniendo en cuenta que la halloysita es un material que absorbe la humedad.

Como los valores de MFI [22] confirman los resultados de la reometría capilar, se puede concluir que los nanomateriales [23] estudiados podrían usarse en los procesos de moldeo por inyección y FDM.

Referencias

- [1] J.-M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, and P. Dubois, “Polylactide (PLA)-based nanocomposites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1504–1542, Oct. 2013.
- [2] R. A. Auras, L. T. Lim, S. E. Selke, and H. Tsuji, *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. 2011.
- [3] J. Ren, *Biodegradable poly (lactic acid): synthesis, modification, processing and applications*. 2011.
- [4] A. M. Harris and E. C. Lee, “Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 107, no. 4, pp. 2246–2255, Feb. 2008.
- [5] Y. Song, Y. Li, W. Song, K. Yee, K.-Y. Lee, and V. L. Tagarielli, “Measurements of the mechanical response of unidirectional 3D-printed PLA,” *Mater. Des.*, vol. 123, pp. 154–164, Jun. 2017.

- [6] P. Yuan, D. Tan, and F. Annabi-Bergaya, "Properties and applications of halloysite nanotubes: Recent research advances and future prospects," *Applied Clay Science*, vol. 112–113. pp. 75–93, Aug-2015.
- [7] Angel Herráez, "Las asombrosas estructuras del carbono: fullerenos, grafenos y nanotubos," *Apuntes de Ciencias*, pp. 25–25, 2011.
- [8] M. Murariu and P. Dubois, "PLA composites: From production to properties," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 107, pp. 17–46, Dec. 2016.
- [9] F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O. O. Santana, and M. L. Maspoch, "Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 2, pp. 116–125, Feb. 2010.
- [10] T. Richard, "Preparación y caracterización de nanocompuestos en base PLA," 2008.
- [11] Y. Gao, O. T. Picot, E. Bilotti, and T. Peijs, "Influence of filler size on the properties of poly(lactic acid) (PLA)/graphene nanoplatelet (GNP) nanocomposites," *Eur. Polym. J.*, vol. 86, pp. 117–131, Jan. 2017.
- [12] J. López, R. Navarro, J. M. Gallego, F. Parres, and S. Ferrandiz, "Analysis weld seam weak in blow molding large parts made of commodity plastics," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 16, no. 3, pp. 856–862, Apr. 2009.
- [13] J. M. . Ferri Azor, A. R. Balart Gimeno, and O. Fenollar Gimeno, "Desarrollo de formulaciones derivadas de ácido poliláctico (PLA), mediante plastificación e incorporación de aditivos de origen natural," 2017.
- [14] K. S. S. Seong Yun Kim, K. W. K. Seung Hwan Lee, and and Jae Ryoun Youn, "Unique Crystallization Behavior of Multi-Walled Carbon Nanotube Filled Poly(lactic acid)," p. 6, 2010.

-
- [15] W. Wu, X. Cao, Y. Zhang, and G. He, "Polylactide/halloysite nanotube nanocomposites: Thermal, mechanical properties, and foam processing," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 1, pp. 443–452, Oct. 2013.
- [16] Y. Dong, D. Chaudhary, H. Haroosh, and T. Bickford, "Development and characterisation of novel electrospun polylactic acid/tubular clay nanocomposites," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 18, pp. 6148–6153, Sep. 2011.
- [17] A. Altinkaynak, M. Gupta, M. A. Spalding, and S. L. Crabtree, "Melting in a Single Screw Extruder: Experiments and 3D Finite Element Simulations," *Int. Polym. Process.*, vol. 26, no. 2, pp. 182–196, May 2011.
- [18] K. Hamad, M. Kaseem, and F. Deri, "Melt Rheology of Poly(Lactic Acid)/Low Density Polyethylene Polymer Blends," *Adv. Chem. Eng. Sci.*, vol. 01, no. 04, pp. 208–214, Oct. 2011.
- [19] V. P. Singh, K. K. Vimal, G. S. Kapur, S. Sharma, and V. Choudhary, "High-density polyethylene/halloysite nanocomposites: morphology and rheological behaviour under extensional and shear flow," *J. Polym. Res.*, vol. 23, no. 3, p. 43, Mar. 2016.
- [20] T. Li, L.-S. Turng, S. Gong, and K. Erlacher, "Polylactide, nanoclay, and core-shell rubber composites," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 46, no. 10, pp. 1419–1427, Oct. 2006.
- [21] J. M. Ferri Azor, R. A. Balart Gimeno, and O. Fenollar Gimeno, "Desarrollo de formulaciones derivadas de ácido poliláctico (PLA), mediante plastificación e incorporación de aditivos de origen natural," *Universitat Politècnica de València*, 2017.
- [22] Lopez (2002). *Compuestos plimericos*
- [23] Matthew Luckie. *CScamper: a scalable, extensible packet prober for active measurement of the internet*, 2010.

Capítulo 4

Efecto del aceite de linaza
maleinizado (MLO) en
propiedades térmicas y reológicas
de nano compuestos de
PLA/MWCNTs y PLA/HNTs
para manufactura aditiva.

4.1 Resumen

Los materiales biodegradables son una alternativa muy prometedora en el uso en procesos de impresión 3D cuidando el medioambiente. El ácido poliláctico(PLA) es una alternativa de material biodegradable al cual le han llevado a ser utilizado como matriz polimérica para la producción en serie mejorando las características térmicas, reológicas y mecánicas.

El presente estudio describe la influencia del aceite de linaza maleinizado (MLO) como lubricante en propiedades térmicas, reológicas y morfológicas de nanocompuestos de PLA cargados con nanotubos de carbono de pared múltiples (PLA / MWCNTs) y nanotubos de halloysita (PLA / HNTs), como referencia para su aplicación en procesos de impresión 3D. Aplicando caracterización de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), Reometría Capilar, análisis del índice de flujo de fusión (MFI) y microscopia electrónica de barrido de emisión de onda (FESEM).

Los nanocompuestos se obtuvieron a través de fusión en una extrusora de doble husillo co-rotante, mezclando PLA con nanotubos de carbono de pared múltiple y nanotubos de halloysita en diferentes porcentajes en pesos de 0,5wt.% , 0,75wt.% y 1wt.% para luego ser mezclado por el mismo proceso con MLO a un porcentaje de 5phr cada uno.

Los resultados obtenidos por caracterización térmica DSC indican la no variación de la temperatura de transición vítrea T_g ($^{\circ}\text{C}$) entre 61 y 64 $^{\circ}\text{C}$, y la temperatura

de fusión T_m la cual oscila en los 170°C .

La temperatura de cristalización sufrió un descenso de 12°C aproximadamente, dato a tener en consideración durante los procesos de transformación.

Los datos de viscosidad obtenidos por reometría capilar indican que la viscosidad del material disminuye por la influencia del plastificante MLO, este debido al efecto lubricante que este genera en la estructura molecular del PLA.

Los valores de MFI confirman el aumento de un 46% aproximadamente del índice de fluidez, confirmando los resultados obtenidos en reometría capilar. Los valores obtenidos, con valores de: PLA / 0,5wt. % MWCNT / MLO 5phr 54,07; PLA / 0,75wt. % MWCNT / MLO 5phr 53,46; PLA / 1wt. % MWCNT / MLO 5phr 51,84 y PLA / 0,5wt. % HNT / MLO 5phr 61,8; PLA / 0,75wt. % HNT / MLO 5phr 68,3; PLA / 1wt. % HNT / MLO 5phr 71,2g/10min.

La información obtenida por microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), muestra que durante el proceso de obtención de los nano compuestos, aparte de la distribución de la nanocarga, existe una empaquetamiento/aglomeración de la misma, los cuales podrían ser evitados con un mayor control por agitación durante la obtención de los nano compuestos, también se observa esferas que es el MLO en el nanocompuesto.

4.2 Introducción

El PLA es una alternativa viable como remplazo de polímeros derivados del petróleo por su biodegradabilidad, renovable y propiedades comparables con polímeros derivados del petróleo.

La demanda actual de productos plásticos y el impacto que estos generan al

4. EFECTO DEL ACEITE DE LINAZA MALEINIZADO (MLO) EN PROPIEDADES TÉRMICAS Y REOLÓGICAS DE NANO COMPUESTOS DE PLA/MWCNTs Y PLA/HNTs PARA MANUFACTURA ADITIVA.

medioambiente, han motivado a los investigadores realizar estudios para dar al PLA una aplicabilidad más amplia, haciendo que sea un material alternativo de fuentes renovables y ser competitivo térmica y mecánicamente con los polímeros tradicionales de fuentes no renovables de petróleo [1].

El PLA es un polímero que se obtiene de la polimerización de recursos renovables como maíz, trigo, tapioca, caña de azúcar, remolacha azucarera [2][3], con propiedades mecánicas interesantes [4], por lo cual en la actualidad investigadores lo están analizando para aplicaciones como envases de alimentos [5], aplicaciones médicas de sutura [6], y varias aplicaciones adicionales [1].

Sin embargo con el fin de mejorar las características mecánicas y de procesamiento de PLA, investigadores han realizado nano compuestos adicionando nanotubos de carbono y nanotubos de Halloysita [7][8]. Los nanotubos dependiendo de su estructura tiene un diferente comportamiento dentro de la matriz polimérica PLA, provocando que dependiendo de los porcentajes de nano cargas disminuya la elongación y aumente la resistencia a la tracción [7], mientras que en el caso de la halloysita, al adicionar halloysita en la matriz polimérica, incrementa la resistencia a la tracción como también aumenta la elongación [9], hay que tener en cuenta que estos análisis se han desarrollado con probetas obtenidas por el proceso de inyección.

El maleinizado derivado del aceite de linaza (MLO), es un reticulador natural que se adquiere a partir del aceite de linaza, que es ampliamente cultivado en Europa. La linaza contiene 40% de aceite, 30% de fibra dietética, 20% de proteína, 4% de ceniza y 6% de humedad. Aceite de linaza tiene aproximadamente entre 9-11% ácidos grasos saturados (principalmente 5-6% de ácido palmítico y 4-5% de ácido esteárico), y 75-90% de ácidos grasos insaturados (principalmente 50-55% de ácido linolénico, 15-20% de ácido oleico y 10-15% de ácido linoleico) [10]. El MLO

es un bio-aceite comercialmente disponible, y en pequeñas cantidades actúa como plastificante en el PLA, permitiendo el movimiento de las cadenas poliméricas y mejorar su procesamiento, estabilidad térmica y ductilidad [11].

La obtención de un nano compuestos de PLA/MWCNTs y PLA/HNTs a diferentes porcentajes y un índice de fluidez adecuado para su implementación en fabricación aditiva, lleva al desarrollo del presente trabajo que fue determinar la influencia de MLO en nano compuestos de PLA/MWCNTs y PLA/HNTs, analizando las propiedades térmicas y reológicas de los nano compuestos, y la factibilidad de ser aplicados en fabricación aditiva.

4.3 Materiales y métodos

Materiales

Los nano materiales utilizados en este apartado son PLA/MWCNT y PLA/HNT, en porcentajes en peso de 0,5wt.% ; 0,75wt.% ; y 1wt.% . [12]. Posteriormente a los nano compuestos se los mezcla con aceite de linaza maleinizado (MLO), en porcentajes en peso de 5phr [13].

Producción de nano compuestos

Para realizar la mezcla de los nano compuestos con el MLO, por tratarse de nanocompuestos con matriz de PLA, y el PLA ser un material sensible a la humedad por su capacidad de absorción, fue sometido a un proceso de secado previo de 60°C por un periodo de 8 horas.

Primero, la mezcla de PLA/MWCNTs y PLA/HNTs se hizo por medio del método de fusión directa, mezclando los materiales en porcentajes en peso, con una extrusora de doble tornillo co-giratoria (DUPRA), con un tornillo de 30 mm

4. EFECTO DEL ACEITE DE LINAZA MALEINIZADO (MLO) EN PROPIEDADES TÉRMICAS Y REOLÓGICAS DE NANO COMPUESTOS DE PLA/MWCNTs Y PLA/HNTs PARA MANUFACTURA ADITIVA.

de diámetro, una relación $L/D=20$ a una velocidad de 40 rpm y un perfil de temperatura entre 200 y 205°C.

Seguido se peletizo los nano compuestos, para mezclarlos con MLO en un porcentaje de 5phr en cada muestra, la obtención de los nano compuestos mezclados con PLA se la realizo en la misma extrusora anteriormente mencionada.

Para la caracterización que se realizó en el presente estudio, los nanos compuestos fueron secados a 60°C por un periodo de 8 horas.

Para el análisis morfológico de las muestras en FESEM, las muestras fueron fracturadas luego de ser congeladas con nitrógeno líquido, este método evito la orientación de la nanocarga en sentido de esfuerzo de tracción realizado para la rotura.

4.4 Caracterización de nano compuestos

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las propiedades térmicas de las muestras se analizan mediante DSC, lo que nos permitió determinar la cantidad de calor que las sustancias absorben o liberan cuando mantienen una temperatura constante durante un período de tiempo determinado [14][15]. De esta manera, verifique la influencia del MLO en la temperatura de transición vítrea T_g , temperatura de cristalización T_c y la temperatura de fusión T_m de los nanocompuestos mezclados con MLO a 5phr. El estándar utilizado para las pruebas es ISO_11357-1 y ISO_11357-3.

Mettler-Toledo 821 (Mettler-Toledo, Schwerzenbach, Suiza) se utilizó para realizar las pruebas con un programa de temperatura de 30 a 350°C a 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno de 66ml.

Prueba de reometría capilar

Por medio de la reometría capilar que consiste en calentar los nanocompuestos a temperatura de fusión y luego someterlo a presión a través de una boquilla la cual simula el proceso de extrusión o moldeo por inyección, se obtienen las propiedades de corte (taza de corte (s^{-1}), viscosidad $\eta_0(Pa.s)$), las cuales son las principales propiedades para estudiar la fluidez del nano compuesto y el efecto que causa el MLO en la mezcla. Para el ajuste de las curvas se utilizó el modelo de Cross-WLF.

Las pruebas de reometría capilar se las llevó a cabo con un reómetro marca Malvern Instruments modelo rh2000, las pruebas se realizaron teniendo en cuenta la ASTM 3835-10 standard.

Índice de Fluidez (MFI)

El índice de fluidez (MFI), se utiliza como una herramienta básica para controlar la calidad del flujo de los materiales termoplásticos y determina si el material está dentro del rango de flujo requerido.

Para las pruebas se utilizó en un (INDEXER MFI 3000 Series QUALITEST), para medir el flujo de los nanocompuestos, definido como el peso en gramos que fluye el material a través de un tubo capilar de diámetro y longitud definida en 10 minutos a una temperatura de 210°C, con referencia con la norma ISO_ 1133.

Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

El análisis de morfología de los nanocompuestos de PLA con MWCNTs y HNTs con y sin plastificante MLO 5phr, fueron analizados utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM, ZEISS, ULTRA 55)

4.5 Resultados y discusión

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la figura 4.1 se muestra un gráfico comparativo de los nano compuestos de PLA con MWCNT in diferentes porcentajes y MLO en 5phr, el PLA puro y los valores de las propiedades térmicas de DCS, se presenta en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Parámetros térmicos de nanocompuestos de PLA con diferentes concentraciones de MWCNTs y MLO 5phr, obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Fuente: Autor

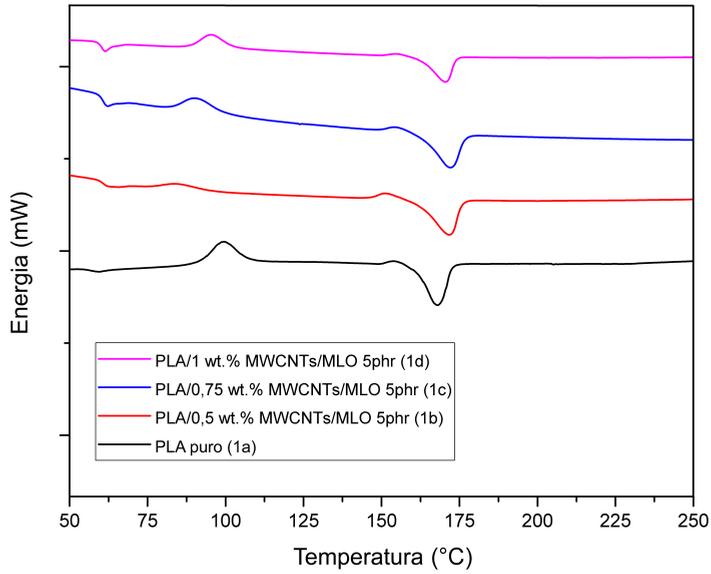
MWCNTs (wt%)	Propiedades térmicas PLA/MWCNTsTs/MLO 5 phr					
	$T_g(^{\circ}C)$	$T_{cc}(^{\circ}C)$	$\Delta H_{cc}(J \cdot g^{-1})$	$T_m(^{\circ}C)$	$\Delta H_m(J \cdot g^{-1})$	$T_d(^{\circ}C)$
0	64,33	105,55	—	170,69	—	328,19
0,5	62,68	84,51	60,83	176,56	39,95	312,37
0,75	61,39	90,73	145,49	171,83	41,99	320,17
1	61,27	95,64	124,40	170,59	39,29	331,64

ΔH_{cc} = Entalpia de Cristalización.
 ΔH_m = Entalpia de fusión

En la tabla 4.1 se observa los parámetros térmicos de los nanocompuestos con MLO obtenidos de DSC Test. Los nanocompuestos con 0,5wt.% ; 0,75wt.% y 1wt.% MWCNTs, mezclados con MLO en proporción de 5phr (Curvas 1a, 1b, 1c respectivamente), se observa la temperatura de transición vítrea es $T_g=62,68$ °C (1a); $T_g=61,39$ °C (1b); $T_g=61,27$ (1c); sin existir una variación significativa entre los compuestos, esto resultados similares a otros autores [16][17].

La temperatura de cristalización T_c de PLA/MWCNTs/MLO se observa una reducción considerable respecto a PLA puro, debido al efecto lubricante que proporcional el MLO. Las moléculas del lubricante MLO se incrustan en la cadena del PLA provocando mayor volumen libre en la cadena polimérica (Separación de la cadena)induciendo un efecto lubricante, favoreciendo el movimiento de la

cadena, provocando que la cristalización ocurra con menor consumo de energía lo cual determina una menor temperatura de cristalización [18][19][11].



Fuente Autor

Figura 4.1: curvas DSC de PLA puro y de nanocompuestos de PLA/MWCNTs/5phr MLO.

Sin embargo en la figura 4.1 se observa que la temperatura de cristalización aumenta proporcionalmente con el aumento de los MWCNTs, debido a que los MWCNTs reducen el movimiento de la cadena polimérica y por ende el aumento de la temperatura de cristalización [20].

Como se puede observar, la temperatura de fusión de los nanocompuestos de

4. EFECTO DEL ACEITE DE LINAZA MALEINIZADO (MLO) EN PROPIEDADES TÉRMICAS Y REOLÓGICAS DE NANO COMPUESTOS DE PLA/MWCNTs Y PLA/HNTs PARA MANUFACTURA ADITIVA.

PLA/MWCNTs/MLO 5phr, no hay una variación significativa con respecto al PLA puro.

En la figura 4.2, se muestran las curvas obtenidas en DSC de PLA puro y nanocompuestos de PLA con nanotubos de Halloysita en diferentes porcentajes y plastificante MLO en porcentaje de 5 phr. Los valores de sus propiedades térmicas se presentan en la Tabla 4.2.

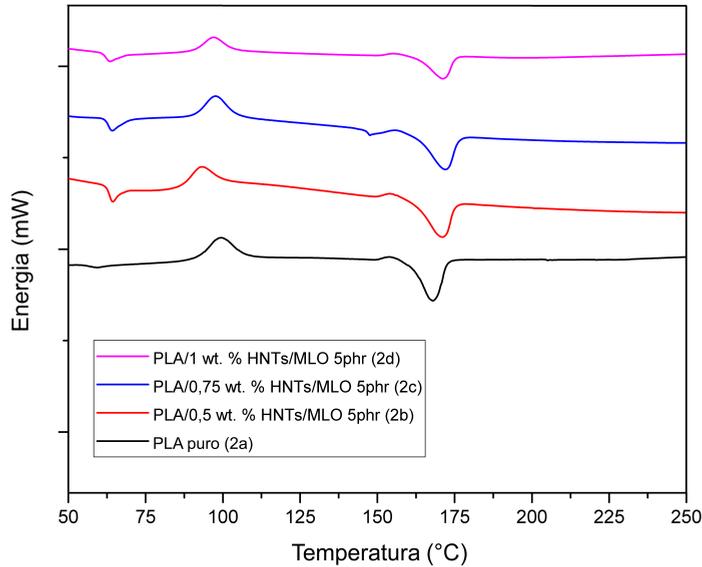
Tabla 4.2: Parámetros térmicos de nanocompuestos de PLA con diferentes concentraciones de HNTs y MLO 5phr, obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Fuente: Autor

MWCNTs (wt%)	Propiedades térmicas PLA/HNTs/MLO 5 phr					
	$T_g(^{\circ}C)$	$T_{cc}(^{\circ}C)$	$\Delta H_{cc}(J \cdot g^{-1})$	$T_m(^{\circ}C)$	$\Delta H_m(J \cdot g^{-1})$	$T_d(^{\circ}C)$
0	64,22	105,55		170,69	2,08	328,19
0,5	63,81	93,21	23,63	170,62	46,87	319,39
0,75	63,73	97,93	27,73	171,83	46,87	324,87
1	63,14	97,21	22,78	171,39	33,23	325,49

ΔH_{cc} = Entalpia de Cristalización.
 ΔH_m = Entalpia de fusión

Las curvas DSC de PLA puro (curva 2a), y los nanocompuestos de PLA / MLO 5phr / HNTs a 0,5wt.%; 0,75wt.% y 1wt.% (curvas 2b, 2c, 2d, respectivamente), las temperaturas de transición vítrea son $T_g = 64,22^{\circ}C$, $T_g = 63,81^{\circ}C$, $T_g = 63,73^{\circ}C$, $T_g = 63,14^{\circ}C$ de cada material respectivamente, se observa que la variación de temperatura de transición vítrea es baja, y concuerdan con los hallazgos anteriores [21].



Fuente Autor

Figura 4.2: curvas DSC de PLA puro y de nanocompuestos de PLA/HNTs/5phr MLO.

La temperatura de cristalización observada en la Tabla 4.2, obtenida en la prueba de nanocompuestos PLA / HNT / MLO es de $T_m = 93,21^\circ\text{C}$; $T_m = 97,93^\circ\text{C}$; $T_m = 97,21^\circ\text{C}$ para nanocompuestos del 0,5% ; 0,75% y 1% de HNT, respectivamente. De igual manera que lo explicado anteriormente con los compuestos de PLA / MWCNTs / MLO, el aceite de linaza maleinizado hace la función de lubricante.

La temperatura de fusión del nanocompuesto PLA / HNT / MLO5phr es de $171 \pm 2^\circ\text{C}$, similar a los compuestos de los resultados PLA / MWCNT / MLO

4. EFECTO DEL ACEITE DE LINAZA MALEINIZADO (MLO) EN PROPIEDADES TÉRMICAS Y REOLÓGICAS DE NANO COMPUESTOS DE PLA/MWCNTs Y PLA/HNTs PARA MANUFACTURA ADITIVA.

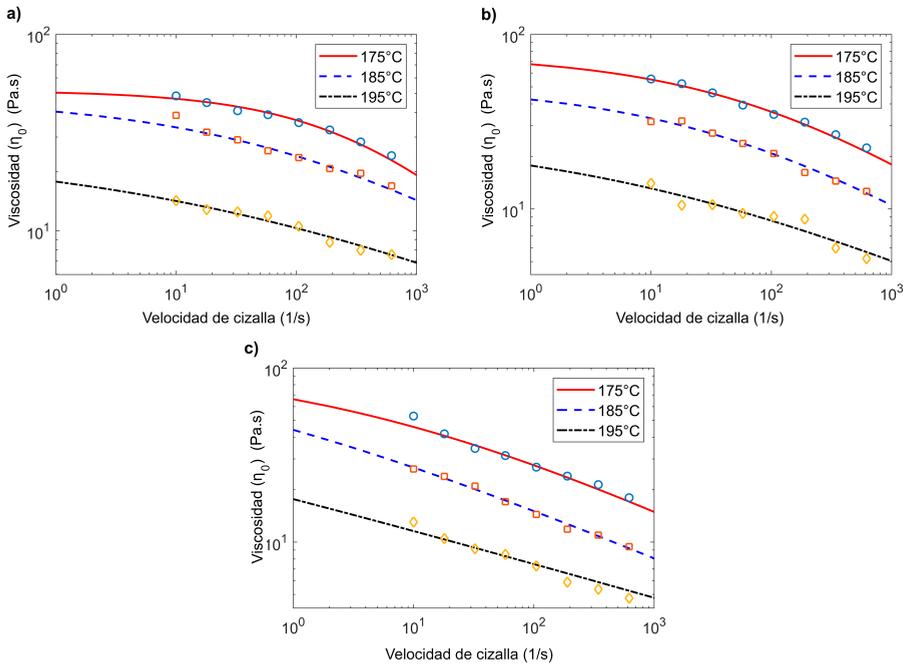
5phr, lo que indica que MLO no influye en la temperatura de fusión del material, resultados similares a [22] quien analiza PLA puro y a los resultados de [21] quien mezcla PLA con diferentes porcentajes de MLO.

La poca diferencia de los valores de la Tg obtenida entre PLA puro y los nanocompuestos, se debe a la poca miscibilidad del MLO con el PLA [23].

Prueba de reometría capilar

Las pruebas se llevaron a cabo a temperaturas de 175, 185 y 195° C para observar la influencia del lubricante MLO en la velocidad de corte de los nanocompuestos (resistencia al flujo), que es un parámetro práctico en los procesos de transformación de polímeros. Con los resultados obtenidos en las pruebas de Reometría Capilar, se realizó un ajuste de curvas con el modelo de Cross-WLF, obteniendo los parámetros del modelo.

Figura 4.3 muestra la viscosidad de corte versus velocidad de corte, de los nanocompuestos estudiados a diferentes temperaturas, se observa que a medida que aumenta el esfuerzo de corte, la viscosidad del material disminuye. El índice de flujo obtenido de cada material por medio del ajuste de curva, son valores de $n \leq 1$, confirmando el comportamiento de un material pseudoplástico [24].

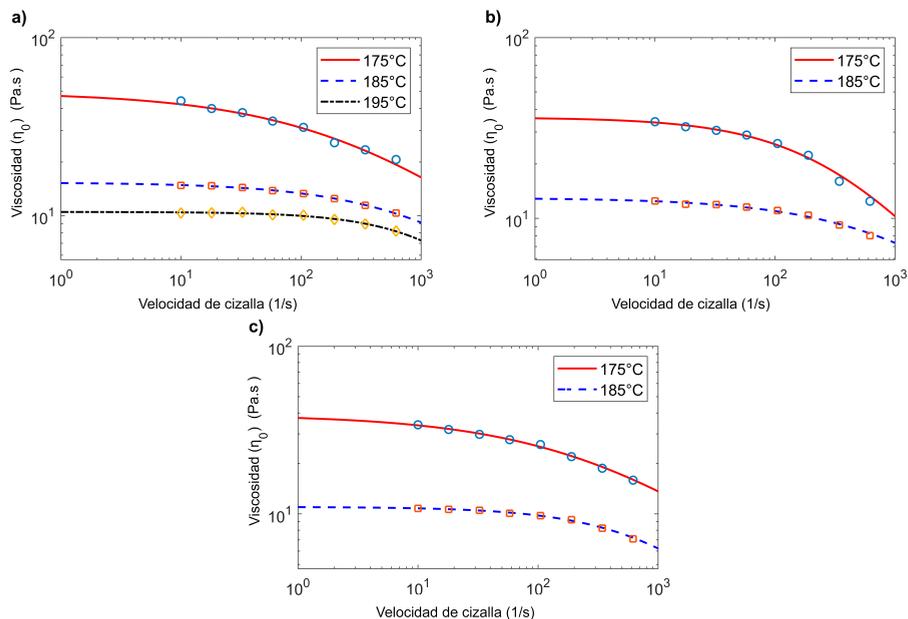


Fuente Autor

Figura 4.3: Variación de la viscosidad de corte con velocidad de corte para mezclas de PLA/MWCNT/5phrMLO

Se observa en la figura 4.3 a, b, c, que a medida que aumenta la temperatura de las pruebas de reometría capilar de los nanocompuestos, la resistencia al flujo disminuye, esto se debe a la influencia del MLO, por el efecto lubricante que este proporciona al nanocompuestos, permitiendo un desplazamiento más fácil de las cadenas poliméricas y la nano carga, lo cual disminuye la fracción intermolecular [25].

4. EFECTO DEL ACEITE DE LINAZA MALEINIZADO (MLO) EN PROPIEDADES TÉRMICAS Y REOLÓGICAS DE NANO COMPUESTOS DE PLA/MWCNTs Y PLA/HNTs PARA MANUFACTURA ADITIVA.



Fuente Autor

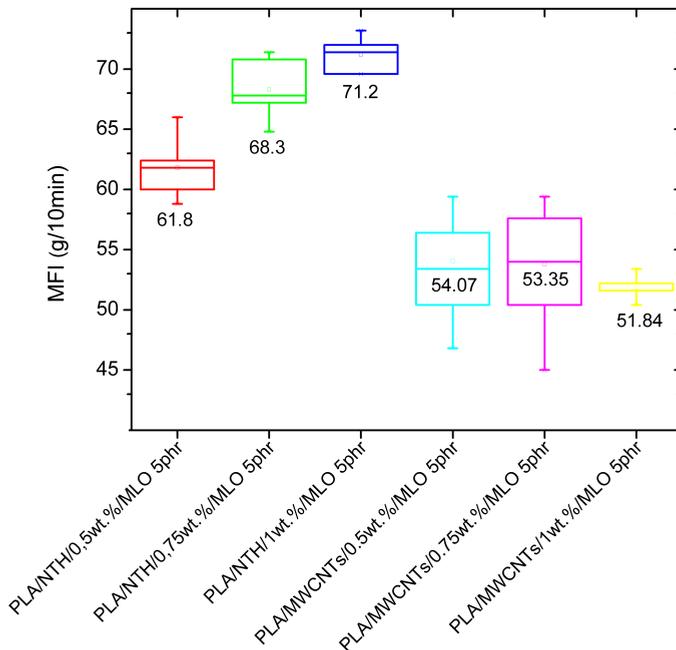
Figura 4.4: Variación de la viscosidad de corte con velocidad de corte para mezclas de PLA/HNT/5phrMLO

En la figura 4.4, se puede observar que de las muestras analizadas se realizaron a temperaturas de 175°C, 185°C, y 195°C para PLA/0,5% HNTs/MLO; y que los nanocompuestos de 0,75wt.% y 1wt.% de halloysita, se realizaron solo a 175°C y 185°C, esto se debe a que los nanotubos de halloysita favorecen el flujo por su fácil orientación durante el proceso y la escisión de la cadena polimérica del PLA [26][27], le sumamos al efecto lubricante que aporta el MLO a la cadena polimérica, aumentando aún más la fluidez de los nanocompuestos, haciendo imposible obtener datos durante las pruebas ya que la descarga del material era de una forma acelerada sin permitir la adquisición de datos.

El propósito de esta caracterización es realizar los ensayos hasta la temper-

atura recomendada por el fabricante que es 210°C para PLA puro, temperatura a la que el PLA es utilizado para el proceso 3D printing, y como se explicó anteriormente no se logró realizar a la temperatura deseada, por su baja viscosidad obteniendo, resultados alentadores respecto al índice de fluidez, el cual se espera nos permita imprimir el material sin tener problema de atascamiento en el HotEnd de la impresora.

Prueba de reometría capilar



Fuente Autor

Figura 4.5: Índices de fluidez (MFI) de nanocompuestos de PLA / MWCNT y PLA / HNT en varios porcentajes de nanocarga y con MLO 5phr.

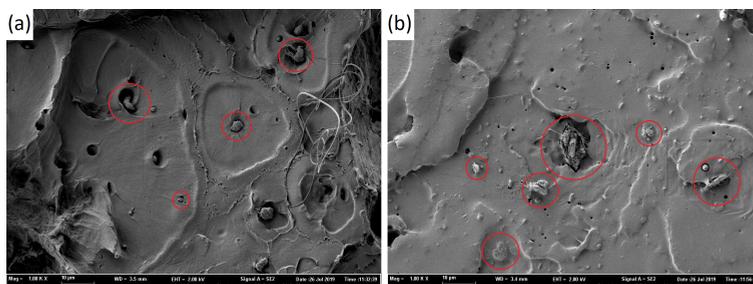
En la figura 4.5 se observa que los nanocompuestos de PLA/MWCNTs y PLA/HNTs al ser mezclados con el plastificante MLO, aumenta el índice de fluidez sig-

4. EFECTO DEL ACEITE DE LINAZA MALEINIZADO (MLO) EN PROPIEDADES TÉRMICAS Y REOLÓGICAS DE NANO COMPUESTOS DE PLA/MWCNTs Y PLA/HNTs PARA MANUFACTURA ADITIVA.

nificativamente, disminuyendo la rigidez de los nanocompuestos. El MFI de los materiales aumento un 47% aproximadamente respecto a los compuestos sin MLO [12] y también respecto al estudio realizado por [28].

Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

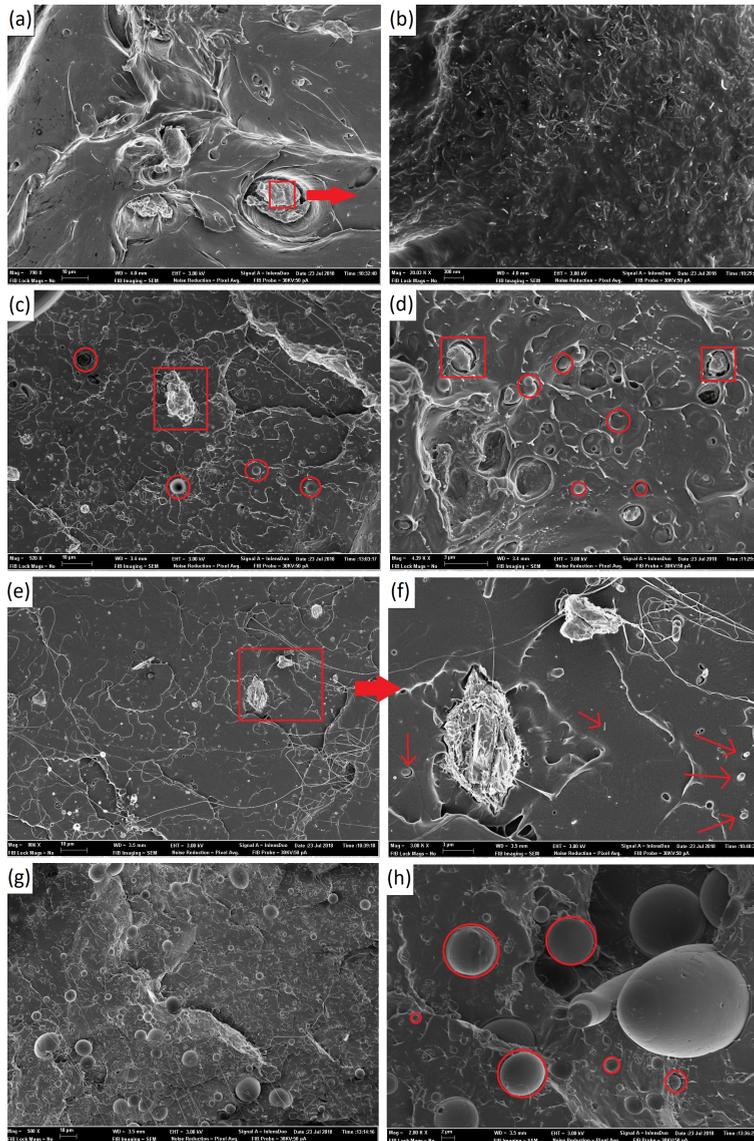
La distribución de nanocarga y el efecto lubricante se pueden ver en las imágenes de FESEM.



Fuente Autor

Figura 4.6: FESEM de sección transversal fracturada por crio de filamento extruido impreso en 3D y dispersión de nanocarga de (a) PLA / 0,5% MWCNT; (b) PLA / 0,5% HNT.

Las imágenes FESEM de nanocompuestos no plastificados muestran la topología típica de material polimérico frágil (figura 4.6). La existencia de grupos de MWCNT y HNT indica una dispersión no homogénea de nanotubos en una matriz de polímero PLA figura 4.6 (a-b). El efecto plastificante también se puede observar en las imágenes de nanocompuestos con 5phr de MLO, con baja miscibilidad PLA / MLO y formas de plastificante esféricas figura 4.7 (a, b, c, d, e, f, g, h), indicando saturación de MLO, como se describe en [11][23].



Fuente Autor

Figura 4.7: Imagen FESEM de sección transversal crio-fracturada de filamento extruido impreso en 3D en dispersión de nanocarga y MLO. (a-b) PLA / 0,5% MWCNTs; (c-d) PLA / 0,5% MWCNTs con MLO 5phr; (e-f) PLA / 0,5% HCNTs; (g-h) PLA / 0,5% HNTs con MLO 5phr.

4.6 Conclusiones

Los nanocompuestos PLA / MWCNT y PLA / HNT se mezclaron con MLO en una extrusora de doble tornillo co-giratoria para estudiar los efectos de MLO en las propiedades reológicas en las pruebas de aplicación de FDM posteriores. Los resultados de DSC indican que no hubo variación significativa en la transición vítrea y las temperaturas de degradación.

Se descubrió que los compuestos que contienen MLO tienen temperaturas de cristalización alrededor de 12°C inferiores a las del PLA puro debido al efecto lubricante, que genera un mayor volumen libre en la cadena de polímero, facilitando el movimiento y reduciendo tanto la energía como la temperatura requeridas para la cristalización.

Los valores de viscosidad de la reometría capilar de los compuestos con MLO fueron bastante altos, debido al efecto lubricante de MLO.

Debido a que la fluidez alcanzada a 195°C, de los compuesto de PLA / 0,75% en peso HNTs / MLO 5phr y PLA / 1% en peso HNTs / MLO 5phr ya que los nanotubos de halloysita aumentaron la fluidez del PLA, no se realizó las pruebas de reometría capilar a esa temperatura. Cuando se incluyó MLO, su efecto lubricante aumentó la fluidez aún más e hizo imposible realizar las pruebas de reometría en los nanocompuestos a las temperaturas planificadas.

Los valores de MFI confirmaron los resultados de la reometría capilar, con aproximadamente un 47% más de fluidez en (g / 10 min) que los nanocompuestos sin MLO. Las imágenes de FESEM mostraron la distribución de la nanocarga en la matriz polimérica, sin embargo, hubo grupos debido a la falta de dispersión de los nanotubos durante la adquisición de los nanocompuestos.

La baja miscibilidad de MLO / PLA se observó en forma de esferas o gotas de aceite (figura 4.6) lo que indica una saturación de MLO en la matriz polimérica.

El efecto plastificante también se puede observar en las imágenes de nanocompuestos con 5phr de MLO, con baja miscibilidad PLA / MLO y formas de plastificante esféricas figura 4.7 (a, b, c, d, e, f, g, h), indicando saturación de MLO, como se describe en [11][23].

Por lo tanto, los resultados obtenidos pueden considerarse alentadores, ya que los nanomateriales mezclados con MLO aumentaron el índice de fluidez e hicieron que los materiales fueran más versátiles para aplicaciones de impresión 3D debido a las bajas presiones utilizadas en este proceso para expulsar el material a través de la boquilla.[29, 30]

Referencias

- [1] D. K. Platt and Rapra Technology Limited., Biodegradable polymers: market report. Smithers Rapra, 2006.
- [2] R. Auras, L. T. Lim, S. E. M. Selke, and H. Tsuji, Poly(Lactic Acid): Synthesis,

- Structures, Properties, Processing, and Applications. Hoboken, NJ, USA: John Wiley Sons, Inc., 2010.
- [3] J. Ren, Biodegradable poly (lactic acid): synthesis, modification, processing and applications. 2011.
- [4] D. V. Plackett et al., “Characterization off-poly lactide andl-poly lactide–polycaprolactone co-polymer films for use in cheese-packaging applications,” *Packag. Technol. Sci.*, vol. 19, no. 1, pp. 1–24, Jan. 2006.
- [5] H.-Y. Cheng, Y.-J. Yang, S.-C. Li, J.-Y. Hong, and G.-W. Jang, “Modification and extrusion coating of polylactic acid films,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 35, p. n/a-n/a, Sep. 2015.
- [6] D. W. Grijpma, H. Altpeter, M. J. Bevis, and J. Feijen, “Improvement of the mechanical properties of poly(D,L-lactide) by orientation,” *Polym. Int.*, vol. 51, no. 10, pp. 845–851, Oct. 2002.
- [7] A. Ali, “Mechanical characterization and morphology of polylactic acid/liquid natural rubber filled with multi walled carbon nanotubes,” *AIP conference proceedings*, vol. 1571, no. 1. New York:, p. 83, 2013.
- [8] Y. Dong et al., “Polylactic acid (PLA)/halloysite nanotube (HNT) composite mats: Influence of HNT content and modification,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 76, pp. 28–36, Sep. 2015.
- [9] R. T. De Silva, P. Pasbakhsh, K. L. Goh, and L. Mishnaevsky, “3-D computational model of poly (lactic acid)/halloysite nanocomposites: Predicting elastic properties and stress analysis,” *Polymer (Guildf)*., vol. 55, no. 24, pp. 6418–6425, Nov. 2014.
- [10] A. Bayrak, M. Kiralan, A. Ipek, N. Arslan, B. Cosge, and K. Khawar, “Fatty Acid Compositions of Linseed (*Linumj;Usitatissimum L.*) Genotypes of Dif-

-
- ferent Origin Cultivated in Turkey,” *Biotechnol. Biotechnol. Equip.*, vol. 24, no. 2, pp. 1836–1842, 2010.
- [11] J. M. Ferri, D. Garcia-Garcia, N. Montanes, O. Fenollar, and R. Balart, “The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly(lactic acid)-based formulations,” *Polym. Int.*, vol. 66, no. 6, pp. 882–891, Jun. 2017.
- [12] C. M. Cobos, L. Garzón, J. López Martínez, O. Fenollar, and S. Ferrandiz, “Study of thermal and rheological properties of PLA loaded with carbon and halloysite nanotubes for additive manufacturing,” *Rapid Prototyp. J.*, no. January, p. RPJ-11-2018-0289, 2019.
- [13] “Oleochemicals amp; linseed.” [Online]. Available: <http://www.vandeputte.com/en/oleochemicals-linseed.htm>. [Accessed: 10-Sep-2018].
- [14] S. Suriñach, M. D. Baro, S. Bordas, N. Clavaguera, and M. T. Clavaguera-mora, “La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales,” vol. 31, 1992.
- [15] T. Richard, “Preparación y caracterización de nanocompuestos en base PLA,” 2008.
- [16] D. Hua et al., “3D printing of shape changing composites for constructing flexible paper-based photothermal bilayer actuators †,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, p. 2123, 2018.
- [17] X. Zhao, J. Luo, C. Fang, and J. Xiong, “Investigation of polylactide/poly(3-caprolactone)/ multi-walled carbon nanotubes electrospun nanofibers with surface texture,” 2015.
- [18] H. Li and M. A. Huneault, “Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid),” *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, no. 23, pp. 6855–6866, Nov. 2007.

- [19] J. M. Ferri, O. Fenollar, A. Jorda-Vilaplana, D. García-Sanoguera, and R. Balart, "Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/ polycaprolactone blends," *Polym. Int.*, vol. 65, no. 4, pp. 453–463, Apr. 2016.
- [20] J. Alam et al., "MWCNTs-Reinforced Epoxidized Linseed Oil Plasticized Poly(lactic acid) Nanocomposite and Its Electroactive Shape Memory Behaviour," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 15, no. 11, pp. 19924–19937, Oct. 2014.
- [21] J. M. Ferri, D. Garcia-Garcia, L. Sánchez-Nacher, O. Fenollar, and R. Balart, "The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly(lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends," *Carbohydr. Polym.*, vol. 147, pp. 60–68, Aug. 2016.
- [22] Y. Dong, D. Chaudhary, H. Haroosh, and T. Bickford, "Development and characterisation of novel electrospun poly(lactic acid)/tubular clay nanocomposites," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 18, pp. 6148–6153, Sep. 2011.
- [23] A. Carbonell-Verdu, D. Garcia-Garcia, F. Dominici, L. Torre, L. Sanchez-Nacher, and R. Balart, "PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil," *Eur. Polym. J.*, vol. 91, no. February, pp. 248–259, 2017.
- [24] Q. Fang and M. A. Hanna, "Rheological properties of amorphous and semicrystalline poly(lactic acid) polymers," *Ind. Crops Prod.*, vol. 10, no. 1, pp. 47–53, Jun. 1999.
- [25] J. M. Ferri Azor, R. A. Balart Gimeno, and O. Fenollar Gimeno, "Desarrollo de formulaciones derivadas de ácido poliláctico (PLA), mediante plastificación e incorporación de aditivos de origen natural," *Universitat Politècnica de València*, 2017.

- [26] S. Kalia, B. S. Kaith, and Inderjeet Kaur., Cellulose fibers: bio- and nanopolymer composites; green chemistry and technology. Springer, 2011.
- [27] V. P. Singh, K. K. Vimal, G. S. Kapur, S. Sharma, and V. Choudhary, “High-density polyethylene/halloysite nanocomposites: morphology and rheological behaviour under extensional and shear flow,” *J. Polym. Res.*, vol. 23, no. 3, p. 43, Mar. 2016.
- [28] C. M. Cobos Maldonado, S. Ferrándiz Bou, and A. Conejero Rodilla, “UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA,” 2014.
- [29] Lopez (2002). Compuestos plimericos
- [30] Matthew Luckie. CScamper: a scalable, extensible packet prober for active measurement of the internet, 2010.

Capítulo 5

Caracterización mecánica de nanocompuestos de PLA/MWCNTs y PLA/HNTs.

5.1 Resumen

El Ácido Poliláctico PLA es una alternativa muy prometedora en el uso de productos de consumo masivo cuidando el medio ambiente. Muchos desarrollos lo utilizan como matriz polimérica en compuestos y nanocompuestos con el fin de mejorar sus características mecánicas.

El presente estudio describe la influencia de los nanotubos de carbono de

pared múltiple (MWCNTs), nanotubos de halloysita (HNTs) y el aceite de linaza maleinizado (MLO) en matriz polimérica de PLA, en las propiedades mecanizadas del nanocompuesto realizando pruebas de dureza Vickers y nanoindentación. De igual manera se analizó la respuesta de los nano compuestos en probetas inyectadas y probetas impresas partiendo de filamento y de pellets, realizando ensayos de tracción, flexión, ensayos de resiliencia. Los nanocompuestos de obtuvieron por medio de un extrusor de doble Husillo co-rotante, mezclando PLA con MWCNTs y HNTs, en porcentajes en peso 0,5wt.%; 0,75wt.% y 1wt.% para luego ser mezclado por el mismo proceso con MLO a un porcentaje de 5phr cada uno.

Los resultados obtenidos en los ensayos de tracción, flexión y resiliencia de probetas impresas, por los dos método utilizados partiendo de filamento e impresión de en impresora de pellets, los resultados contaron con desviaciones elevadas lo que no permitió analizar la verdadera influencia de los nanotubos y lubricante en probetas impresas, lo cual requiere de un análisis adicional como distribución volumétrica de la nanocarga en filamentos y de igual manera un análisis de microscopia electrónica de barrido de los tejidos de impresión. Los resultados de las probetas inyectadas, se evidencia una desviación menor debido a la mayor homogenización de los nanocompuestos, y se puede evidenciar que a medida que aumenta los nanotubos de carbono, aumenta la tensión máxima a la tensión en 2 MPa, respectivamente. Con respecto a las probetas inyectadas con nanocarga de Halloysita, los valores evidencian que a medida que aumenta el porcentaje de nanotubos, disminuye la tensión máxima a la tracción. Las pruebas de flexión de las probetas impresas de los dos nanocompuestos de carbono y Halloysita, tienen un aumento en la tensión máxima a la flexión de alrededor 30 ± 5 MPa.

Las pruebas e resiliencia realizados cuentan con la misma tendencia evidenciada con los ensayos de tracción, con desviaciones elevadas y de igual manera se atribuye a la distribución de la nanocarga. Los valores obtenidos de micro dureza

de PLA/MWCNTs, evidencian que a medida que aumenta el porcentaje de nanotubos aumenta la dureza. De igual manera de observo que el MLO disminuye la dureza.

Los compuestos de PLA/HNTs igualmente tiene un aumento en la dureza, sin embargo, al aumentar el porcentaje de nanocarga, disminuya la dureza, esto se da por la diferencia de características mecánicas que aporta cada nanotubo, mientras los MWCNTs son rígidos los NTHs cuenta con cierta flexibilidad.

Los ensayos de nanoindentación evidencian que a medida que el material es procesado disminuye el módulo de Young, lo que se debe a varias razones, perdida de cristalinidad por la extrusión del material, degradación el material por el procesamiento debido a la escisión del material, y por el efecto plastificante que aporta el MLO. Los valores de dureza son fluctuantes y se deben a la falta de homogenización del material y a la baja miscibilidad del MLO en la matriz polimérica.

5.2 Introducción

El PLA debido a sus propiedades de biodegradabilidad, y biocompatibilidad, es un potencial material para reemplazar a los materiales poliméricos derivados de petróleo. La demanda actual de plásticos de un solo uso y por ende el impacto medio ambiental que estos generan, han motivado como se explicó en el primer capítulo una gran cantidad de investigadores se encuentran estudiando todas las alternativas que el PLA como matriz polimérica puede aportar en el desarrollo de nuevo materiales, partiendo de fuentes renovables [1].

Investigadores con el fin de estudiar alternativas de mejora de características mecánicas y de procesamiento de PLA, han realizado mezclas con nanotubos de carbono y nanotubos de Halloysita [2][3]. Los cuales dependiendo de su estructura

tienen diferentes comportamientos dentro de la matriz polimérica de PLA, lo cual de igual manera genera dependiendo del porcentaje de nanocarga de CNTs que se incorpore a la matriz polimérica, disminuya la elongación y aumente la resistencia a la tracción [2], de igual manera dependiendo del porcentaje de HNTs incorporado a la matriz polimérica, incrementa la resistencia a la tracción como también aumenta la elongación [4], datos obtenidos por medio de procesos de inyección de polímeros.

El maleinizado derivado del aceite de linaza (MLO), es un aceite vegetal que se obtiene a partir de la linaza, el cual dentro de un compuesto polimérico se transforma en un reticulador natural, dotando de propiedades diferentes a materiales con MLO, el cual en pequeñas cantidades actúa como plastificante, mejorando su procesabilidad, estabilidad térmica y ductilidad [5].

El objetivo del siguiente trabajo fue determinar las propiedades mecánicas de nanocompuestos de PLA/MWCNTs y PLA/HNTs con y sin plastificante (MLO), de probetas obtenidas por impresión e inyección.

5.3 Materiales y Métodos

Los nanocompuestos se obtuvieron de la mezcla de ácido poliláctico (PLA) con nano tubos de carbono de pared múltiple y nano tubos de Halloysita, con 0,5; 0,75 y 1 de porcentaje en peso, posteriormente se los mezcló con aceite de linaza maleonizado (MLO) en porcentajes en peso de 5phr [6].

5.4 Producción de Nanocomposites

Para la mezcla de los nanocompuestos, en primera instancia se realizó el proceso de secado del PLA, el cual fue sometido a una temperatura de 60°C por un periodo de 8 horas, debido a la sensibilidad con la humedad.

La mezcla de PLA/MWCNTs y PLA/HNTs, se los realizo por medio fusión directa, mezclando previamente los materiales en porcentajes en peso por medio de un agitador para luego extruir en una extrusora de doble husillo co-rotante. Los nanocompuestos se los peletizo para ser mezclado con MLO a un porcentaje en peso de phr en cada muestra.

Todo este proceso se lo realizo en una extrusora (DUPRA), con un tornillo de 30 mm de diámetro, una relación $L / D = 20$ a una velocidad de 40 rpm y un perfil de temperatura entre 200 y 205 °C. Posteriormente los materiales fueron peletizados para ser utilizados en el proceso de impresión de probetas.

5.5 Impresión de Probetas

La impresión de las probetas se las realizo en una impresora de pellets 3D Tumaker NX Pro Pellets, bajo estándares normalizados, para los ensayos de tracción se utilizó ASTM D638 [12], para ensayo de impacto , para ensayos de flexión ASTM D790 [13].



Fuente Autor

Figura 5.1: Probetas impresas de PLA/0,5%HNTs/MLO 5phr

5. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE NANOCOMPUESTOS DE PLA/MWCNTs Y PLA/HNTs.

Los parámetros geométricos utilizados para la impresión de probetas se encuentran tabulados a continuación.

Tabla 5.1: Parámetros de impresión

Fuente: Autor

Parámetros	Valor	Unidad
Altura de capa	0,4	mm
Perfiles exteriores	3	hilos
Tipo de relleno	45/-45	X
% de relleno	100	%
Temperatura de cama	45	°C
Velocidad de impresión	8	mm/s
Velocidad primera capa	6	mm/s

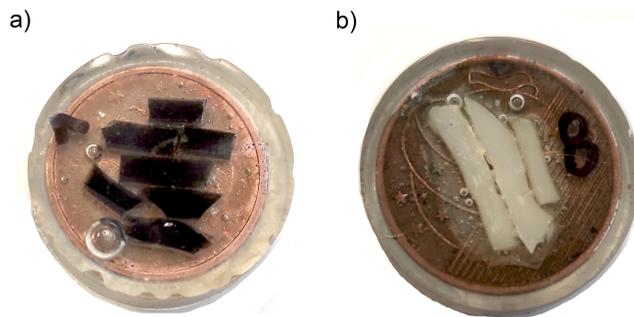
En la tabla 5.2 se evidencian los parámetros de relacionados con la temperatura de las dos zonas del tornillo de extrusión, y las velocidades de deposición de los motores de paso, se los modifíco dependiendo de los nanocompuestos, debido a que la nanocarga y el plastificante modifica el índice de fluidez de los materiales por tal motivo se ajustaban los parámetros con cada material.

Tabla 5.2: Temperaturas de extrusión y velocidad de deposición

Fuente: Autor

Parámetros	Temp1 °C	Temp2 °C	Paso motor / mm extrusor
PLA puro	210	130	340
PLA / 0,5wt. % HNTs (1)	210	135	350
PLA / 0,75wt. % HNTs (2)	212	135	360
PLA / 1wt. % HNTs (3)	220	135	380
PLA / 0,5wt. % HNT/MLO (4)	195	120	300
PLA / 0,75wt. % HNT/MLO (5)	200	120	320
PLA / 1wt. % HNT/MLO (6)	205	120	340
PLA / 0,5wt. % MWCNTs (7)	210	135	355
PLA / 0,75wt. % MWCNTs (8)	212	135	370
PLA / 1wt. % MWCNTs (9)	215	135	400
PLA / 0,5wt. % MWCNTs/MLO (10)	220	135	460
PLA / 0,75wt. % MWCNTs/MLO (11)	220	135	450
PLA / 1wt. % MWCNTs/MLO (12)	220	135	450

La preparación de las probetas de para micro dureza y nanoindentación, se las realizo con resina epoxi "Epofix", de dos componentes curada en frío de la marca Struers, con mezcla de 15ml de resina y 2ml de endurecedor. El pulido de las probetas se las realizó por medio de un proceso de preparación metalográfica, pasando por un proceso de desbaste en papel de SiC de gramaje desde 500 a 2000 (4000 creo que no), y posteriormente pulido en paño con pasta de diamante de 1 μ m, obteniendo superficies totalmente planas y pulidas, garantizando la homogeneidad de la huella del indentador Vikers.



Fuente Autor

Figura 5.2: Probetas preparadas para micro y nano indentación a) PLA/MWCNTs, b) PLA/HNTs

5.6 Caracterización de Nanocompositos

Pruebas de tensión y flexión

Los ensayos de tracción y flexión se realizaron en una máquina de ensayos universal ELIB 30 de S.A.E Ibertest (Madrid, España) equipada con una celda de carga de 5 kN. La celda de carga fue calibrada previo a la ejecución de las pruebas. Los ensayos se realizaron siguiendo las directrices de ISO 527 para propiedades de tracción e ISO 178 para propiedades de flexión con una velocidad de cruceta de 10 y 5 mm/min, respectivamente.

La selección de la velocidad de desplazamiento se ha realizado de acuerdo a otros estudios realizados [7][8]. De las pruebas realizadas se analizó la resistencia a la tracción, y la elongación. De las pruebas de flexión se analizó el módulo de elasticidad a Flexión.

Pruebas de resiliencia (Ensayos Charpy)

Los ensayos de resiliencia, en los cuales se analiza la energía absorbida por impacto, se las realizó considerando la norma ISO 179 en un péndulo Charpy de 6J de Metrotec SA (San Sebastián España), en muestras sin entallas obtenidas por impresora 3D (Similares a las ensayadas en tracción y flexión) de 80mm x 10mm x 4mm. Se analizaron 6 probetas de casa material y se determinaron los promedios de los parámetros analizados.

Pruebas de microdureza

Las pruebas de micro dureza se llevaron a cabo a una temperatura controlada de 22°C, y una humedad relativa de 45 ± 5 % utilizando un microidentador SHI-MADZU. El equipo cuenta con un identador Vikers piramidal de cuatro caras y un ángulo entre caras de 136° , tiene una resolución de fuerza de 245.2Nm. Se realizaron series de 4 pruebas por cada material.

Pruebas de nanoindentación

La dureza (H) y el módulo elástico (E) de las muestras analizadas se adquirieron con un nanoindentador Agilent Tech G-200. La punta utilizada fue una punta de diamante con geometría Berkovich previamente calibrada en fused silica. El ensayo se realizó sobre la sección transversal de las muestras previamente pulidas. Se realizó una matriz de 25 indentaciones por muestra a una profundidad constante de 2000 nm. El perfil de profundidad de la rigidez de la muestra se obtuvo mediante

el método de medición continua de la rigidez (CSM). Los resultados se promediaron en el rango de 500 a 1500 nm. La constante de Poisson utilizada para el cálculo del módulo elástico fue de 2,5.

Pruebas exploratorias: Las pruebas exploratorias son es una metodología de investigación que se utiliza para analizar problemas que no están claramente definidos, y se los realiza con el fin a analizar alternativas de análisis sin proporcionar resultados definitivos [9].

Se realizaron dos procesos de pruebas exploratorias, la primera caracterización mecaniza partiendo de probetas impresas y otra obteniendo probetas en inyección.

Pruebas de tracción y flexión de probetas impresas partiendo de filamento:

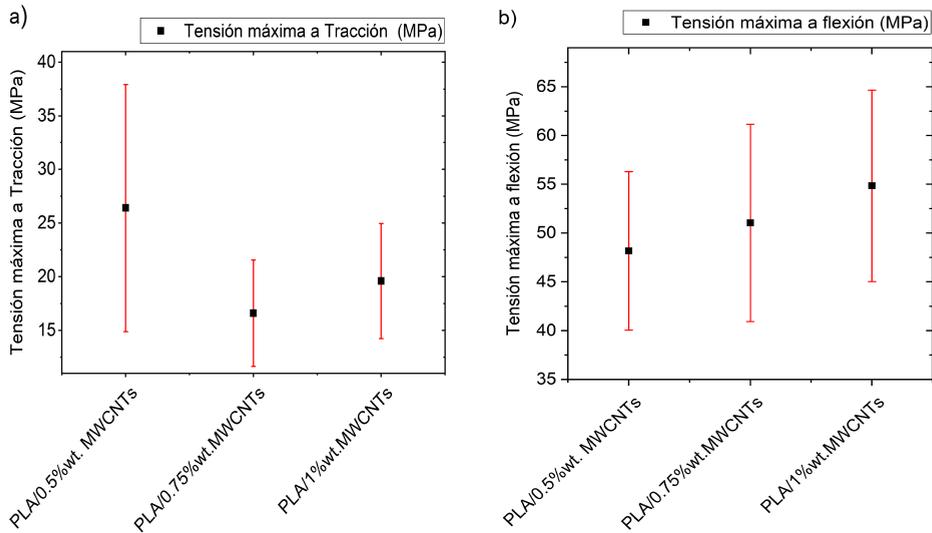
Obtención de Filamento: Una vez que los nanocompuestos se obtuvieron previamente, para obtener el filamento para impresión, los nanocompuestos fueron extruidos por medio de una extrusora mono husillo FILABOT EX2 FILAMENT EXTRUDER, a un diámetro de 3mm.

Las probetas se obtuvieron utilizando un impresora 3D BCN3D +, con tamaño de boquilla de 0,6mm [10].

Impresión de probetas: La impresión de las probetas se la realizo en una impresora BCN3D+, con una boquilla de diámetro de 0,6mm; controlado por programa de código abierto Cura [11], en el cual se generó archivos de código G para controlar los parámetros de impresión.

Las pruebas se las realizo bajo estándares normalizados, para los ensayos de tracción se utilizó ASTM D638 [12], y para ensayos de flexión ASTM D790 [13].

5. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE NANOCOMPUESTOS DE PLA/MWCNTs Y PLA/HNTs.



Fuente Autor

Figura 5.3: Resultados de tracción y b) resultados de flexión de probetas impresas partiendo de filamento previamente extruido

Resultados: Como se puede observar en la figura ??, las desviaciones de los resultados de tracción y flexión son considerables. De igual manera se nota que los resultados de tracción no cuentan con una lógica tendencia, debido a que se esperaba que a medida que aumente la cantidad de nanotubos, aumente o disminuya paulatinamente la tensión máxima a tracción, esperando que los nanotubos le den una mayor resistencia a la tracción a medida que aumenta el porcentaje de nanocarga, o que a medida que aumente los nanotubos el material se fragilice y lo haga más quebradizo.

Sin embargo, los resultados de la resistencia a la flexión, se puede observar en la tabla 5.2, a medida que se aumenta el porcentaje de nanos tubos, aumenta la

resistencia.

Tabla 5.3: Valores de tensión máxima a la tracción y tensión máxima a la flexión de probetas impresas de PLA/MWCNTs

Fuente: Autor

Nanocompuestos	Ensayo de traccion		Ensayo de flexión	
	Tensión máxima a la tracción [MPa]	Desviación	Tensión máxima a la flexión [MPa]	Desviación
PLA/0,5%wt. MWCNTs	26,40	11,52	48,17	8,13
PLA/0,75%wt. MWCNTs	16,60	4,95	51,05	10,12
PLA/1%wt. MWCNTs	19,58	5,36	54,85	9,82

Las probetas diseñadas no contienen estricción o reducción de anchura, al tratarse de probetas obtenidas por impresión 3D con relleno tipo grid (60%) y contorno lineal, al realizar los ensayos de tracción el filamento comienza a separar de forma independiente sin dar resultados fiables, esta afirmación se la determino de forma experimental.

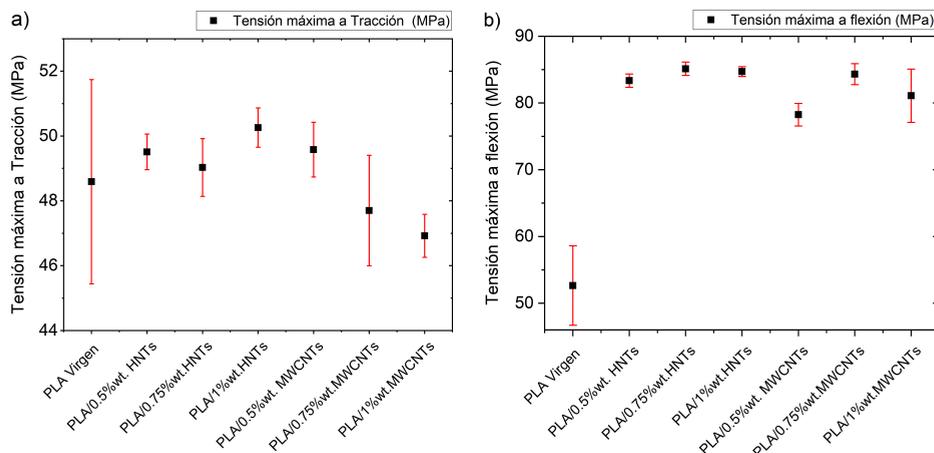
Uno de los inconvenientes a considerar la falta de homogeneidad dimensional del filamento obtenido previamente para la impresión de las probetas, el cual causa discontinuidad de fuerza de empuje en el proceso de impresión 3D y provoca que las probetas obtenidas cuenten con discontinuidades.

Pruebas de tracción y flexión de probetas inyectadas.

Inyección de probetas: otra alternativa analizada fue el ensayo de pruebas de tracción y flexión partiendo de probetas inyectadas de dimensiones de 80mm x 10mm x 4mm obtenidas en una inyectora Babyplast 610PStandard. La metodología de evaluación se la realizo de la misma manera descrita anteriormente con las probetas impresas.

A continuación, se ilustran los resultados obtenidos.

5. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE NANOCOMPUESTOS DE PLA/MWCNTs Y PLA/HNTs.



Fuente Autor

Figura 5.4: Resultados de tracción y b) resultados de flexión de probetas inyectadas

Resultados: Como se puede observar, de los ensayos de tracción y flexión de las probetas inyectadas la desviación es menor debido a la homogenización de las probetas. Los resultados de la tensión máxima a la tracción reflejan que a medida que aumenta la cantidad de nanotubos de halloysita, esta produce un incremento mayor a 2MPa con respecto a PLA puro. Mientras el aumento de los nanotubos de carbono, marca una disminución en la resistencia en la tracción de 2MPa. Esto se debe a las diferentes propiedades que aportan cada uno de las nano cargas, mientras el carbono es un nanotubo rígido y por ende rigidiza al nano compuesto, mientras la Halloysita es un material con cierto grado de flexibilidad, y también por la escisión de la cadena polimérica por el agua que contiene la halloysita. Sin embargo, ninguno de los nano compuestos aportan una deformación unitaria mayor al 3%.

Tabla 5.4: Valores de tensión máxima a la tracción y tensión máxima a la flexión de probetas inyectadas.

Fuente: Autor

Nanocompuestos	Ensayo de traccion		Ensayo de flexión	
	Tensión máxima a la tracción	Desviación	Tensión máxima a la flexión	Desviación
PLA puro	48,59	3,149	52,64	5,95
PLA/0,5%wt. MWCNTs	49,58	0,846	78,24	1,69
PLA/0,75%wt. MWCNTs	47,7	1,703	84,32	1,57
PLA/1%wt. MWCNTs	46,92	0,663	81,08	3,99
PLA/0,5%wt. HNTs	49,51	0,55	83,34	1,0
PLA/0,75%wt. HNTs	49,03	0,891	85,12	1,01
PLA/1%wt. HNTs	50,26	0,608	84,70	0,73

Los resultados de flexión de las probetas inyectadas reflejan que los nano compuestos de carbono tienen un aumento considerable en la tensión máxima a la flexión de alrededor de 29 ± 3 MPa, y los nano compuestos de Halloysita expone un aumento de alrededor de 32 ± 2 MPa con respecto a las probetas de PLA puro, que evidencio una tensión máxima a la flexión de 52,6 MPa.

5.7 Resultados y Discusión

Ensayos de tracción

Se realiza un análisis de la influencia de la nanocarga por medio de una comparativa intra grupo y entre grupos con PLA natural. Se analiza la tensión máxima a la tracción, el módulo de elasticidad y la elongación de las probetas. En las presente tablas se observan los promedios de resultados de ensayos de tracción obtenidos de los nano compuestos analizados.

5. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE NANOCOMPUESTOS DE PLA/MWCNTs Y PLA/HNTs.

Tabla 5.5: Resumen de resultados de ensayos de tracción de PLA/MWCNTs y PLA natural.

Fuente: Autor

<i>Material / Parámetro analizado</i>	<i>Esfuerzo máximo a la tracción [MPa]</i>	<i>Módulo de elasticidad [MPa]</i>	<i>Elongación [%]</i>
PLA puro	50,69	1366,78	6,94
PLA/0,5%wt. MWCNTs	25,19	655,72	4,29
PLA/0,5%wt. MWCNTs/MLO 5phr	60,62	831,55	7,41
PLA/0,75%wt. MWCNTs	44,11	643,95	5,62
PLA/0,75%wt. MWCNTs/MLO 5phr	39,94	713,94	5,97
PLA/1%wt. MWCNTs	22,30	700,49	3,80
PLA/1%wt. MWCNTs/MLO 5phr	54,36	833,48	6,89

Tabla 5.6: Resumen de resultados de ensayos de tracción de PLA/HNTs y PLA natural.

Fuente: Autor

<i>Material / Parámetro analizado</i>	<i>Esfuerzo máximo a la tracción [MPa]</i>	<i>Módulo de elasticidad [MPa]</i>	<i>Elongación [%]</i>
PLA puro	50,69	1366,78	6,94
PLA/0,5%wt. HNTs	24,22	1216,07	4,82
PLA/0,5%wt. HNTs/MLO 5phr	24,15	907,61	5,37
PLA/0,75%wt. HCNTs	27,61	1137,88	4,79
PLA/0,75%wt. HNTs/MLO 5phr	23,60	1038,72	4,71
PLA/1%wt. HNTs	28,88	900,11	5,46
PLA/1%wt. HNTs/MLO 5phr	38,43	1334,16	6,01

Como se puede observar, los resultados evidencian que al cargar al PLA con nano tubos tanto de carbono como de Halloysita, en algunas muestras aumentan y otras disminuyen los valores de la tensión máximo de tracción, el módulo de elasticidad y la elongación. Lo que indica que la nano carga si influye en la resistencia mecánica de los compuestos. De igual manera se puede deducir que no existe una distribución homogénea de las cargas a lo largo del volumen de la probeta, por la fluctuación de los resultados y no permiten cuantificar de una manera adecuada la influencia de la nano carga en PLA.

Ensayos de flexión

De los ensayos de flexión realizados, se analiza la tensión máxima de flexión y el modulo a la flexión, los resultados se presentan a continuación.

Tabla 5.7: Resumen de resultados de ensayos de flexión de PLA/MWCNTs y PLA natural.

Fuente: Autor

<i>Material / Parámetro analizado</i>	<i>Esfuerzo máximo a la flexión [MPa]</i>	<i>Módulo a la flexión [MPa]</i>
PLA puro	93,83	2657,51
PLA/0,5%wt. MWCNTs	30,3	1448,67
PLA/0,5%wt. MWCNTs/MLO 5phr	89,3	3089,93
PLA/0,75%wt. MWCNTs	89,23	3902,97
PLA/0,75%wt. MWCNTs/MLO 5phr	54,33	2295,67
PLA/1%wt. MWCNTs	27,03	2744,70
PLA/1%wt. MWCNTs/MLO 5phr	95,95	3008,35

Tabla 5.8: Resumen de resultados de ensayos de flexión de PLA/HNTs y PLA natural.

Fuente: Autor

<i>Material / Parámetro analizado</i>	<i>Esfuerzo máximo a la flexión [MPa]</i>	<i>Módulo a la flexión [MPa]</i>
PLA puro	93,83	2657,51
PLA/0,5%wt. HNTs	60,10	2039,77
PLA/0,5%wt. HNTs/MLO 5phr	87,93	21,33
PLA/0,75%wt. HNTs	61,00	1890,54
PLA/0,75%wt. HNTs/MLO 5phr	70,90	2278,47
PLA/1%wt. HNTs	69,97	2441,46
PLA/1%wt. HNTs/MLO 5phr	87,20	2901,75

Como se explicó anteriormente, los resultados son muy fluctuantes y no tiene una tendencia lógica, lo cual es complicado poder analizar la verdadera influencia de la nanocarga en la tensión a la flexión, como la influencia del plastificante MLO en el módulo a la flexión.

Pruebas de resiliencia (Impacto Charpy)

5. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE NANOCOMPUESTOS DE PLA/MWCNTs Y PLA/HNTs.

De las pruebas realizadas de los ensayos Charpy, se analiza la energía absorbida al ser impactados por el martillo, los resultados obtenidos de representan en la tabla 5.8 a continuación.

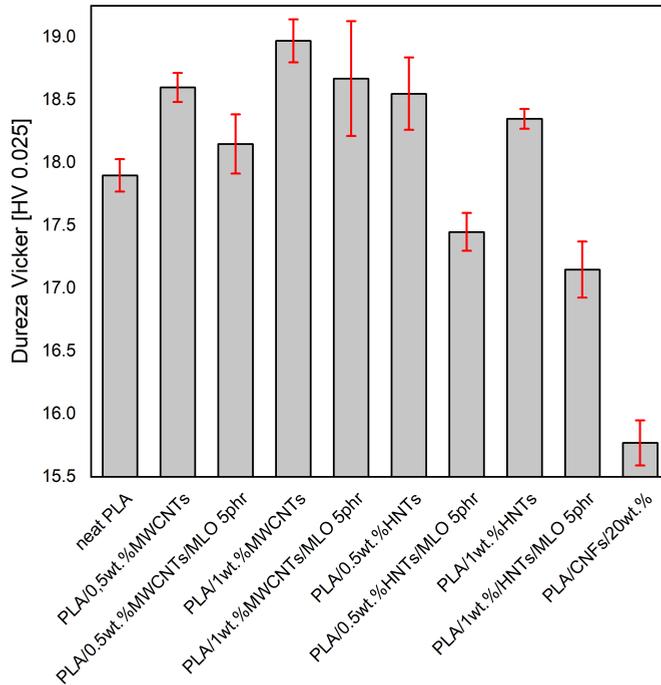
Tabla 5.9: Resumen de resultados de ensayos Charpy sin entalla de PLA cargados con MWCNTs, HNTs y PLA natural.

Fuente: Autor

<i>Material / Parámetro analizado</i>	<i>Energía [KJ/m²]</i>
PLA puro	19,75
PLA/0,5%wt. MWCNTs	2,50
PLA/0,5%wt. MWCNTs/MLO 5phr	17,08
PLA/0,75%wt. MWCNTs	8,63
PLA/0,75%wt. MWCNTs/MLO 5phr	13,00
PLA/1%wt. MWCNTs	5,00
PLA/1%wt. MWCNTs/MLO 5phr	14,69
PLA/0,5%wt. HNTs	10,25
PLA/0,5%wt. HNTs/MLO 5phr	15,63
PLA/0,75%wt. HNTs	8,08
PLA/0,75%wt. HNTs/MLO 5phr	12,33
PLA/1%wt. HNTs	11,58
PLA/1%wt. HNTs/MLO 5phr	14,75

Los resultados adquiridos como se pueden observar, tienen la misma tendencia que los resultados obtenidos en los ensayos de tracción y flexión, evidenciando una fluctuación en los valores, los cuales se puede atribuir a la falta de homogenización de la carga, fragilizando las probetas de forma segmentada.

Ensayos de microdureza: Los resultados de microdureza de nanocompuestos y la influencia de los MWCNTs, HNTs y el plastificante MLO en la matriz polimérica se analizó con escala de dureza Vickers (HV).



Fuente Autor

Figura 5.5: Dureza Vikers de nanocompuestos.

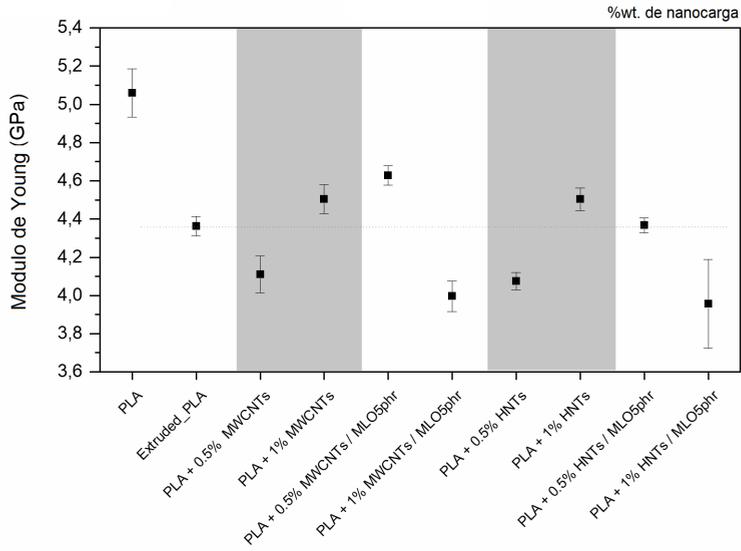
Por los resultados evidenciados, la influencia de los diferentes porcentajes de 0,5 y 1wt%. de MWCNTs respecto al PLA puro, son mínimos, sin embargo, la nanocarga hace que el material sea más duro, como se puede observar, mientras el PLA puro tiene una dureza de 17,9 HV, los nanocompuestos de 0,5 y 1wt%, cuentan con valores de 18,6 y 18,96 respectivamente. De igual manera se puede observar que cuando los nanocompuestos de carbono los incluimos MLO en la matriz polimérica, esta hace que la dureza se reduzca, no de una forma excesiva, pero reblandece al material, esto se debe a que el MLO cumple la función de plastificante.

5. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE NANOCOMPUESTOS DE PLA/MWCNTs Y PLA/HNTs.

Los nanocompuestos de halloysita, la dureza obtenida de igual manera no es significativo la tendencia es distinta a los nanocompuestos de carbono, evidenciando que los compuesto de 0,5 y 1wt% tienen una dureza de 18,55 y 18,35HV respectivamente, lo que se puede indicar que a medida que aumenta el porcentaje de carga la dureza disminuye, y esto se debe a dos posibilidades, la primera que los nanotubos de halloysita tienen una dureza menor a la de los nanotubos de carbono y son más flexibles, y la otra a que por el agua que contiene los nanotubos de Halloysita en su composición, durante la obtención de los compuestos, generan una escisión de la cadena polimérica, haciendo que el material pierda dureza.

También se observa que la diferencia entre los nanocompuestos de PLA/MWCNTs y PLA/HNTs, comparado con nanocompuesto de PLA/20WT% CNF (suministrado por Filament 2 print), es significativa, lo que se atribuye a que al ser un material con nanofibras de carbono y por la longitud que estos tienen, la matriz polimérica debe tener una dureza elevada para evitar que el hotend se obstruya durante la impresión.

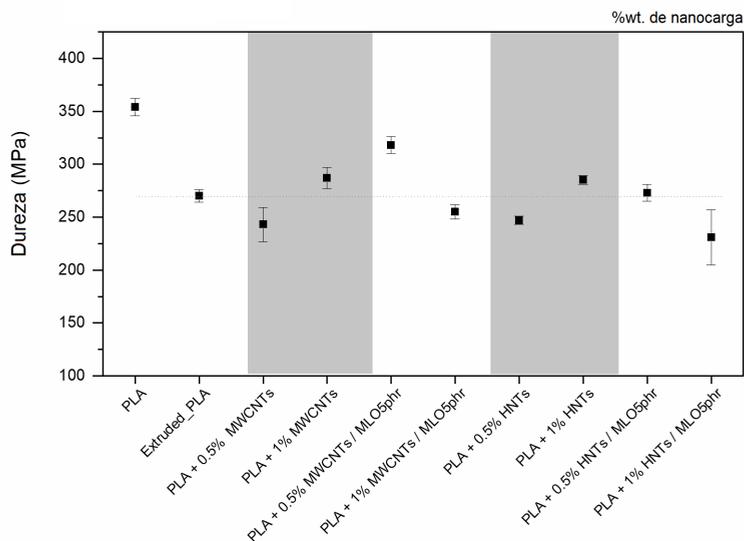
Los resultados de nano indentación que se aprecia en las figuras (5.6 y 5.7), de módulo de young y dureza respectivamente, evidencia que el PLA extruido bajo las condiciones estándar de impresión, revela un módulo elástico y una dureza notablemente menor que el PLA de suministro (puro). Este hecho se puede deber a un cambio en la cristalinidad del PLA que por los ratios de enfriamiento moderados en la impresión, reducen la parte cristalinidad del material, con una caída de 5,1GPa a 4,3GPa en el Módulo Elástico. Tampoco se puede descartar que durante la extrusión se haya producido algún tipo de mecanismo de degradación del polímero provocando una disminución de su peso molecular.



Fuente Autor

Figura 5.6: Modulo de young de nanocompuestos.

5. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE NANOCOMPUESTOS DE PLA/MWCNTs Y PLA/HNTs.



Fuente Autor

Figura 5.7: Dureza de nanocompuestos.

Para el resto de aditivos utilizados llama la atención que para concentraciones en peso de 0,5% en peso, el efecto del aditivo es plastificante, mostrando en todos los casos una ligera disminución del módulo y dureza del material, excepto para la formulación HNT+MLO5phr que se mantiene invariable. Sin embargo, las mismas formulaciones que plastifican a la concentración de 0,5%wt, producen un efecto de refuerzo en concentraciones de 1%wt.

5.8 Conclusiones

Los nanocompuestos de PLA / MWCNTs y PLA / HNTs con y sin mezcla de MLO previamente obtenidos por medio de una extrusora de doble husillo co-giratorio, fueron utilizados para imprimir probetas, partiendo de filamento en una impresora 3D BCN+, de igual manera se imprimió probetas utilizando una impresora 3D

Tumaker NX Pro de pellets y también se inyectó probetas utilizando inyectora Babyplast 610PStandard, para realizar pruebas de tracción, flexión y resiliencia. De igual manera los nanocompuestos se los sometió a pruebas de micro y nano indentación, con el fin de analizar su respuesta mecánica.

Se determinó que los nanocompuestos pueden ser procesados por medio de una impresora 3D de fabricación de filamento fundido FFF, y de igual manera en una impresora 3D de pellets. Las probetas inyectadas que fueron sometidas a ensayos de tracción reflejaron que a medida que aumenta la cantidad de nanotubos de halloysita cuentan un incremento mayor a 2MPa con respecto a PLA puro. Mientras que los nanocompuestos de nanotubos de carbono marca una disminución en la resistencia en la tracción de 2MPa. Ningún compuesto cuenta con un incremento mayor al 3% en su deformación unitaria.

Los resultados de los ensayos de flexión fueron prometedores, obteniendo un aumento de alrededor de 29 ± 3 MPa en los nanocompuestos de carbono, y de 32 ± 2 MPa en nanocompuestos de halloysita, comparados con pruebas de PLA puro. Todos estos resultados se pueden atribuir a las características que atribuye cada uno de la nanocarga.

Los mismos ensayos de tracción, flexión y resiliencia realizados a probetas impresas por las dos tecnologías previamente descritas, no fueron posibles analizarlos de una manera correcta, debido a que durante las pruebas las desviaciones fueron excesivas, las cuales se les atribuyen a varias consecuencias que están pendientes de un análisis.

Primera hipótesis es la falta de homogeneidad dimensional en los filamentos utilizados para la impresión, haciendo que la fuerza de empuje durante la impresión no sea continua. Segunda hipótesis se puede atribuir a la dispersión volumétrica

de la nanocarga en toda la longitud del filamento lo que puede hacer que los porcentajes de nanocarga aumente por la falta de dispersión de los mismos.

Los resultados obtenidos de microdureza Vickers tienen una tendencia lógica con todo lo estudiado previamente, esto quiere decir que a medida que aumenta la cantidad de nanotubos de carbono aumenta la dureza y que mientras aumenta la cantidad de halloysita en la matriz disminuye. El plastificante MLO, de igual manera se evidencia, que aporta a los nanocompuestos un ablandamiento (disminución de la dureza) por su efecto de lubricante en la cadena polimérica, lo que lo hace un material más flexible.

Los resultados de nanoindentación, evidencian el módulo de Young disminuye respecto a PLA puro, lo cual se debe a varios factores como degradación por procesabilidad del material, de igual manera por un cambio en la cristalinidad del PLA que por los ratios de enfriamiento moderados en la impresión, reducen la parte cristalinidad del material. El efecto del MLO es plastificante, mostrando en todos los casos una ligera disminución del módulo y de la dureza. Sin embargo, los datos son de igual manera fluctuantes y no cuentan con una tendencia, lo cual se asume que se trata por la distribución de la nanocarga y la miscibilidad del MLO. el efecto del aditivo es plastificante, mostrando en todos los casos una ligera disminución del módulo y dureza del material, excepto para la formulación HNT+MLO5phr que se mantiene invariable. Sin embargo, las mismas formulaciones que plastifican a la concentración de 0,5%wt, producen un efecto de refuerzo en concentraciones de 1%wt.

Con todos los resultados obtenidos, se puede concluir que es posible al impresión de los nanocompuestos partiendo de la prefabricación de filamento o por impresión de pellets y que la nanocarga y el plastificante si tiene una influencia en la respuesta mecánica de los compuestos, de igual manera se debe analizar a nivel

microscópico la distribución de la nanocarga en las probetas inyectadas como en los filamentos de impresión, con el fin de descartar hipótesis generadas desde la parte tecnológica del procesamiento de los nanocompuestos.

Referencias

- [1] D. K. Platt and Rapra Technology Limited., Biodegradable polymers: market report. Smithers Rapra, 2006.
- [2] A. Ali, “Mechanical characterization and morphology of polylactic acid/liquid natural rubber filled with multi walled carbon nanotubes,” AIP conference proceedings, vol. 1571, no. 1. New York:, p. 83, 2013.
- [3] Y. Dong et al., “Polylactic acid (PLA)/halloysite nanotube (HNT) composite mats: Influence of HNT content and modification,” Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., vol. 76, pp. 28–36, Sep. 2015.
- [4] R. T. De Silva, P. Pasbakhsh, K. L. Goh, and L. Mishnaevsky, “3-D computational model of poly (lactic acid)/halloysite nanocomposites: Predicting elastic properties and stress analysis,” Polymer (Guildf)., vol. 55, no. 24, pp. 6418–6425, Nov. 2014.

- [5] J. M. Ferri, D. Garcia-Garcia, N. Montanes, O. Fenollar, and R. Balart, “The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly(lactic acid)-based formulations,” *Polym. Int.*, vol. 66, no. 6, pp. 882–891, Jun. 2017.
- [6] C. M. Cobos, L. Garzón, J. López Martínez, O. Fenollar, and S. Ferrandiz, “Study of thermal and rheological properties of PLA loaded with carbon and halloysite nanotubes for additive manufacturing,” *Rapid Prototyp. J.*, no. January, p. RPJ-11-2018-0289, 2019.
- [7] A. Lanzotti, M. Grasso, G. Staiano, and M. Martorelli, “The impact of process parameters on mechanical properties of parts fabricated in PLA with an open-source 3-D printer,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 21, no. 5, pp. 604–617, 2015.
- [8] B. M. Tymrak, M. Kreiger, and J. M. Pearce, “Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions,” *Mater. Des.*, vol. 58, pp. 242–246, 2014.
- [9] R. Hernández, C. Fernández, and M. Baptista, *METODOLOGÍA de la investigación*, Quinta. México: McGRAW-HILL, 2010.
- [10] BCN3D, “BCN3D Primeros pasos - BCN3D Technologies.” [Online]. Available: <https://www.bcn3dtechnologies.com/es/sigma-getting-started/>. [Accessed: 27-Aug-2019].
- [11] Ultimaker, “Ultimaker Cura: Powerful, easy-to-use 3D printing software.” [Online]. Available: <https://ultimaker.com/software/ultimaker-cura>. [Accessed: 28-Aug-2019].
- [12] B. Wittbrodt and J. M. Pearce, “The effects of PLA color on material properties of 3-D printed components,” *Addit. Manuf.*, vol. 8, pp. 110–116, Oct. 2015.

- [13] ASTM and International, “Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials,” ASTM D790-07, 2007.

Capítulo 6

Conclusiones, publicaciones y trabajo futuro

6.1 Conclusiones

Las conclusiones obtenidas en el desarrollo de la tesis de doctorado se resumen en:

Se ha estudiado los efectos que se obtiene del mezclado físico de un polímero biodegradable ácido poliláctico (PLA) con nanocarga de nano tubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs), nano tubos de halloysita (HNTs) en 1, 0.5, 0.75 porcentaje en peso y el efecto que 5phr de plastificante aceite de linaza maleinizado en las principales propiedades térmicas (T_g , T_{cc} , T_m y T_d), reológicas, morfológicas y mecánicas.

En primera instancia se analizó el efecto de la nanocarga, haciendo una comparativa entre ellos.

Una comparación general entre la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m) y degradación (T_d) de los nanocompuestos de carbono y halloysita están dentro de un rango de 4° C.

Sin embargo, la temperatura de cristalización (T_{cc}) sufrió una variación significativa de 24° C de los nanocompuestos de MWCNTs con respecto a los de HNTs, los cual se debe a la mayor conductividad de loa nanotubos de carbono.

La viscosidad de los nanocompuestos de PLA/MWCNTs de 0.5, 0.75 y 1wt%, evidencia un aumento de 28, 10 y 7% respectivamente respecto al PLA puro, debido a la división de la cadena polimérica de PLA por hidrolisis. Mientras los nanocompuestos de PLA/HNTs de 0.5, 0.75 y 1wt%, aumenta 28, 32 y 40% respectivamente comparados con el PLA puro, por la escisión de la cadena polimérica durante el procesamiento, debido a que la Halloysita es un material que absorbe humedad. En la segunda etapa a los nanocompuestos se los adiciono plastificante MLO en cantidad de 5phr en una extrusora de doble husillo co-giratorio, para estudiar el efecto del plastificante.

Los resultados de DSC indican la no existencia de una variación en T_g y T_d , entre los compuestos sin y con plastificante.

La temperatura de cristalización obtuvo un descenso de alrededor de 12°C respecto al PLA puro, esto debido al efecto lubricante que aporta el plastificante y la generación de volumen libre en la cadena polimérica, facilitando el movimiento reduciendo a la vez la energía (temperatura) requerida para cristalizar.

De igual manera los nanocompuestos de MWCNTs en porcentajes de 0.5, 0.75

y 1Wt% mezclados con MLO, evidencian un descenso a los nanocompuestos que no tiene MLO, con valores alrededor de 20, 17, 10°C respectivamente. Los nanocompuestos de HNTs también evidencian un descenso en la temperatura de cristalización de alrededor de 34°C.

Los valores de viscosidad obtenidos por reometría capilar de los compuestos con MLO fueron bastantes altos, por el efecto lubricante que el MLO aporta entre las cadenas poliméricas. Debido a la alta fluidez alcanzada de los nanocompuestos de PLA/0.75wt% y 1wt% HNTs/ MLO 5phr a 195°C, cuando se trató de hacer las pruebas a temperaturas mas elevadas, fue imposible por la elevada fluidez que alcanzan los materiales, dificultando hacer las pruebas por la pronta descarga que sufre el material en el reómetro.

Los valores de las pruebas de MFI confirmaron los resultados obtenidos en reometría capilar de cada una de las muestras de analizadas sin y con MLO. Los compuestos que contienen MLO tienen un aumento de aproximadamente 47% (g/10min).

Las imágenes de FESEM de filamento extruido en impresora 3D y cortado de forma transversal, evidencia grupos de nanotubos debido a la falta de dispersión de los mismos.

De las muestras que contienen MLO, evidenciaron una baja miscibilidad del MLO observándose en forma de esferas o gotas de aceite, lo que indica una saturación de MLO en la matriz polimérica.

En la tercera y última etapa se analizó los materiales caracterizados mecánicamente con probetas impresas en 3D por sistema de deposición de hilo fundido (FFF) e inyectadas, de lo cual se puede indicar que los nanocompuestos es posible imprimirlos, en impresoras partiendo de filamento previamente obtenido y en impresora

3D de pellets.

Con respecto a los resultados de los ensayos de tracción y flexión no fueron posible analizarlos por la elevada fluctuación de los mismos, los cuales se pueden deber por la falta de homogeneidad de la nanocarga en la matriz polimérica, fragilizando de forma sectorizada las probetas sin dar valores previsibles.

Los resultados de tracción de las probetas inyectadas reflejaron que los nanocompuestos de halloysita cuentan con un incremento de 2MPa respecto a PLA puro, mientras que los nanocompuestos de nanotubos de carbono marca una disminución de 2MPa.

Los resultados de los ensayos de flexión fueron prometedores, obteniendo un aumento de alrededor de 29 ± 3 MPa en los nanocompuestos de carbono, y de 32 ± 2 MPa en nanocompuestos de halloysita, comparados con pruebas de PLA puro. Todos estos resultados de se puede atribuir a las características que atribuye cada uno de la nanocarga.

Los resultados obtenidos de microdureza Vickers tienen una tendencia lógica con todo lo estudiado previamente, esto quiere decir que a medida que aumenta la cantidad de nanotubos de carbono aumenta la dureza y que mientras aumenta la cantidad de halloysita en la matriz disminuye. El plastificante MLO, de igual manera se evidencia, que aporta a los nanocompuestos un ablandamiento (disminución de la dureza) por su efecto de lubricante en la cadena polimérica, lo que lo hace un material más flexible.

Los resultados e nano indentación se evidencia que a medida que se procesa el material por medio de extrusión revela un descenso notable con respecto al PLA puro, lo que se podría asumirse a un cambio en la cristalinidad del PLA que por los ratios de enfriamiento moderados en la impresión, reducen la parte cristalinidad

del material, con un caída de 5.1GPa a 4.3GPa en el Módulo Elástico, o deberse a un proceso de degradación del material.

De igual manera se observa que el plastificante no cuenta con un aporte esperado dentro de la matriz polimérica, lo cual su puede deber por la miscibilidad del MLO en el polímero.

Con todo lo expuesto se puede confirmar que es posible la impresión de nanocompuesto estudiados por medio de sistemas FFF. Quedan temas pendientes por analizar los cuales lo único que nos permitirían es mejorar todo el estudio realizado. De igual manera con todos los resultados obtenidos, son resultados de partida que se los puede utilizar para probar de igual manera estos materiales en procesos de inyección y analizar alternativas de diseños para su aplicación.

6.2 Publicaciones

Durante el desarrollo del Proyecto de tesis doctoral, se han podido publicar dos artículos en revista y presentar un avance de los resultados. De igual manera se ha participado en un congreso internacional de manufactura aditiva.

A continuación, se presentan las portadas de los artículos con su respectiva información.

6.2.1 Journals

Study of thermal and rheological properties of PLA loaded with carbon and halloysite nanotubes for additive manufacturing

Christian Mauricio Cobos

Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca, Azuay, Ecuador and Universitat Politècnica de València, Valencia, Spain

Luis Garzón

Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca, Azuay, Ecuador, and

Juan López Martínez, Octavio Fenollar and Santiago Ferrandiz

Universitat Politècnica de València, Valencia, Spain

Abstract

Purpose – This paper aims to propose using polylactic acid (PLA) as an alternative to nanocomposites in additive manufacturing processes in fusion deposition modelling (FDM) systems and describe its thermal and rheological conditions with multi-wall carbon nanotube (PLA/MWCNT) and halloysite nanotube (PLA/HNT) composites for possible applications in additive manufacturing processes.

Design/methodology/approach – PLA/MWCNTs and PLA/HNTs were obtained through fusion in a co-rotating twin-screw extruder. PLA was mixed with different percentages of MWCNTs and HNTs at concentrations of 0.5 Wt.%, 0.75 Wt.% and 1 Wt.%. Differential scanning calorimetry (DSC) and capillary rheometry were used to characterise these products, together with an analysis of the melt flow index (MFI).

Findings – The DSC data revealed that the nanocomposites had a glass transition temperature $T_g = 65 \pm 2^\circ\text{C}$ and a melting temperature $T_m = 169 \pm 1^\circ\text{C}$. The crystallisation temperature of PLA/MWCNTs and PLA/HNTs was between $107 \pm 2^\circ\text{C}$ and 129°C , respectively. The viscosity data of PLA/MWCNTs and PLA/HNTs obtained by capillary rheometry indicated that the viscosity of the materials is the same as that of neat PLA. These results were confirmed by the higher fluidity index in the MFI analysis.

Originality/value – This paper presents an alternative for the applications of nanocomposites in additive manufacturing processes in FDM systems.

Figura 6.1: Study of thermal and rheological properties of PLA loaded with carbon and halloysite nanotubes for additive manufacturing.

Editorial: Emerald Publishing.

Revista: Rapid Prototyping Journal DOI:10.1108/RPJ-11-2018-0289.

Referencia: Volumen 25, ISSUE 4.

ISSN: 1355-2546

Effect of Maleinized Linseed Oil (MLO) on thermal and rheological properties of PLA/MWCNT and PLA/HNT nanocomposites for additive manufacturing

Christian Mauricio Cobos

Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca, Azuay, Ecuador and Universitat Politècnica de València, Valencia, Spain

Octavio Fenollar

Institute of Materials Technology, Universitat Politècnica de València, Valencia, Spain

Juan López Martínez and Santiago Ferrandiz

Department of Mechanical and Materials Engineering (DIMM), Universitat Politècnica de València, Valencia, Spain, and

Luis Garzón

Department of Mechanical Engineering, Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca, Azuay, Ecuador

Abstract

Purpose – This paper aims to describe the influence of maleinized linseed oil (MLO), when used as a lubricant, on the thermal and rheological properties of PLA/MWCNTs (polylactic acid/multi-walled carbon nanotubes) and PLA/HNT (halloysite nanotubes) nanocomposites, as a reference for application in 3D printing processes.

Design/methodology/approach – Nanocomposites were obtained by melting in a twin-screw extruder, mixing PLA with MWCNTs and HNTs in different percentages of 0.5, 0.75 and 1 Wt.% for subsequent mixing by the same process with 5 phr MLO, for application in additive manufacturing, as analyzed by means of differential scanning calorimetry (DSC), capillary rheometry, melt flow rate (MFL) and field emission scanning electron microscopy (FESEM).

Findings – The results obtained for thermal characterization by using DSC indicate the non-variation of glass transition temperature $T_g = 62 \pm 2^\circ\text{C}$ and a melting temperature (T_m) around 170°C . Crystallization temperature dropped by approximately 12°C , which should be kept in mind during the transformation processes. The values obtained by capillary rheometry indicate that the material's viscosity is reduced by the influence of the MLO plasticizer's lubricant effect on the PLA's molecular structure. The melt flow index values confirm a rise of approximately 46% in the flow index and back up the capillary rheometry results. The values obtained were as follows: PLA/0.5 Wt.% MWCNT/MLO 5 phr 54.07, PLA/0.75 Wt.% MWCNT/MLO 5 phr 53.46, PLA/1 Wt.% MWCNT/MLO 5 phr 51.84y PLA/0.5 Wt.% HNT/MLO 5 phr 61.8, PLA/0.75 Wt.% HNT/MLO 5 phr 68.3 and PLA/1 Wt.% HNT/MLO 5 phr 71.2 g/10 min. Apart from the nanocharge distribution, the information obtained from the FESEM shows the existence of a cluster, which could have been avoided by more energetic stirring during the nanocompound manufacturing process.

Social implications – This paper presents an analysis of the insertion of plasticizer in nanocomposites for the application in additive manufacturing processes in fusion deposition modelling (FDM) system.

Originality/value – This is a novel original research work.

Keywords 3D printing, Additive manufacturing, Carbon nanotubes, Halloysite nanotubes, Polylactic acid, Maleinized linseed oil, Thermal, Rheological

Figura 6.2: Effect of Maleinized Linseed Oil (MLO) on thermal and rheological properties of PLA/MWCNT and PLA/HNT nanocomposites for additive manufacturing

Editorial: Emerald Publishing.

Revista: Rapid Prototyping Journal

*DOI:*10.1108/RPJ-08-2019-0217.

Referencia: Volumen 26, ISSUE 6.

ISSN: 1355-2546



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Procedia Manufacturing 41 (2019) 875–881

Procedia
MANUFACTURING

www.elsevier.com/locate/procedia

8th Manufacturing Engineering Society International Conference

INFLUENCE OF THE ADDITION OF 0.5 AND 1% IN WEIGHT OF MULTI-WALL CARBON NANOTUBES (MWCNTs) IN POLY-LACTIC ACID (PLA) FOR 3D PRINTING

C. Cobos^{ac}*, A. Conejero^c, O. Fenollar^b, S. Ferrándiz^b

^aUniversidad Politécnica Salesiana, Calle Vieja 12-30 y Elita Ltut, Cuenca – Ecuador

^bUPV-EPSA, Plaza Ferrandiz Carbonell, s/n, Alcoy, 03801, Spain

^cUPV-ETSID, Camino de Vera, s/n, Valencia, 46022 Valencia

Abstract

This research paper presents the characterization of a nanocomposite of polylactic acid (PLA) and carbon nanotubes (MWCNTs) with different percentages of mixture in weight. This thermal characterization determines the influence carbon nanotubes have when those are added into PLA. This last one been used for additive manufacturing (FFF technology).- Once finished the tests, it was observed that the nanocomposite PLA/MWCNTs have a positive application during 3D printing. The extrusion temperatures used in tests were between 177 and 185°C. The parameters given for the SLISER software, obtained a promising result for the application of a PLA / MWCNT nanocomposite into 3D printing.

© 2019 The Authors. Published by Elsevier B.V.

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Peer-review under responsibility of the scientific committee of the 8th Manufacturing Engineering Society International Conference

Keywords: PLA/MWCNT; 3D printing; FFF.

Figura 6.3: INFLUENCE OF THE ADDITION OF 0.5 AND 1% IN WEIGHT OF MULTI-WALL CARBON NANOTUBES (MWCNTs) IN POLY-LACTIC ACID (PLA) FOR 3D PRINTING

Editorial: ELSEVIER B.V.

Revista: Procedia MANUFACTURING.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.10.010>.

Referencia: Volumen 41.

Publicaciones pendientes en fase de preparación.

Se encuentra en fase de preparación el artículo donde se expone los resultados de tracción y flexión de probetas impresas y el análisis de los resultados obtenidos.

Se encuentra en etapa de preparación el artículo de nano caracterización de los compuesto analizados durante el desarrollo de la tesis.

También se encuentra en fase de preparación el artículo de los nanomateriales sometidos a proceso de inyección de polímeros.

6.3 Trabajos futuros

Con todo este trabajo realizado se puede plantear varios trabajos que deben ser realizados posteriormente con la finalidad de explicar las incertidumbres generadas durante el desarrollo de la tesis, los cuales son:

1) Utilizar extrusor de doble husillo industrial de mayor longitud de extrusión, que permita homogenizar los nanocompuestos y observar por medio de FESEM.

2) Obtener filamento calibrado para impresión 3D, imprimir probetas y determinar si la falta de homogeneidad del filamento influye en la impresión de la probeta por falta de una presión continua de impresión.

3) Imprimir probetas en una impresora 3D de pellets, para luego caracterizar mecánicamente y comparar con probetas impresas partiendo de filamento, y de igual manera analizar si la falta de distribución y homogenización de la nanocarga influye tanto de la fusión entre capas de impresión.

4) Analizar las probetas impresas de las que se obtuvo resultados fluctuantes,