

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **ESTUDIO REOLÓGICO DE LÁMINAS DE POLIÁCIDO LÁCTICO MODIFICADAS A TRAVÉS DEL PROCESO DE EXTRUSIÓN REACTIVA CON CALANDRADO SIMULTÁNEO**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el Br. Colmenares V. Rubén E.,  
Para optar por el Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2015

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **ESTUDIO REOLÓGICO DE LÁMINAS DE POLIÁCIDO LÁCTICO MODIFICADAS A TRAVÉS DEL PROCESO DE EXTRUSIÓN REACTIVA CON CALANDRADO SIMULTÁNEO**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Crisanto Villalobos.

TUTOR INDUSTRIAL: Dr. Orlando Santana (Universidad Politécnica de Catalunya)

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el Br. Colmenares V. Rubén E.,  
Para optar por el Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2015

Caracas, junio de 2015

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Rubén Eduardo Colmenares Villamizar, titulado:


**“ESTUDIO REOLÓGICO DE LÁMINAS DE POLIÁCIDO  
LÁCTICO MODIFICADAS A TRAVÉS DEL PROCESO DE  
EXTRUSIÓN REACTIVA CON CALANDRADO SIMULTÁNEO”**


Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran **APROBADO**

  
Prof. José Sorrentino  
Jurado

Prof. Crisanto Villalobos  
Tutor Académico



  
Prof. Bárbara Galindo  
Jurado

  
Dr. Orlando Santana  
Tutor Industrial

## **DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS**

### **DEDICATORIA**

A mi familia, por ser parte fundamental en mi educación y formación durante toda mi vida. No solo han estado presente durante el recorrido de esta importante meta, sino que han sido ese pilar fundamental en los momentos más difíciles que me ha tocado vivir. No me alcanzará la vida entera para retribuirles tanto. Gracias eternas, en especial a mi mamá/tía Mildred, mi tío Gustavo, mi papa Rubén, mi abuelita Flor, mi abuelo Salustiano y mi mamá María.

Rubén Colmenares.

### **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por darme la vida y por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.

A mi ilustre casa de estudios, la Universidad Central de Venezuela, por brindarme la oportunidad de ser parte de su historia y formarme como ingeniero, así como también por enseñarme a amarla tanto como a nuestra Venezuela.

A la Escuela de Ingeniería Química, que ha tenido la responsabilidad de formarme como Ingeniero e impartirme conocimientos con lo cual seré capaz de enfrentar gran cantidad de problemas a nivel industrial. Le agradezco también la dicha de haberme permitido ser máximo Representante Estudiantil durante tres años como Presidente del Centro de Estudiantes.

A mi tutor académico, el Prof. Crisanto Villalobos, por la maravillosa labor que ejerce en nuestra Facultad, entregando siempre lo mejor de sí para formar excelentes profesionales, impartiendo no solo conocimientos, sino también inculcando valores. No tengo palabras para agradecerle la oportunidad que me brindó de desarrollar este maravilloso trabajo en la ciudad de Barcelona, España, y sobre todo, su infinita paciencia, todas las enseñanzas impartidas y el abrirme las puertas de su amistad. Definitivamente, su sabiduría fue fundamental en el desarrollo y éxito de este trabajo de investigación.

Debo dar gracias a la Dra. María Lluïsa MasPOCH por permitirme ser parte del Centro Catalán del Plástico, y al Dr. Orlando Santana, mi tutor industrial, por su tiempo, dedicación y apoyo en la realización de este trabajo. No olvidaré sus regaños, pero también todas sus enseñanzas impartidas en mi estadía en el CCP y la Universidad Politécnica de Catalunya, para que no sólo adquiriera conocimientos referentes al presente trabajo, sino que aprendiera de otras áreas de investigación.

Debo sin duda agradecer a mi compañero y amigo, Msc. Jonathan Cailloux, miembro del Centro Catalán del Plástico, por todo su apoyo, paciencia y conocimientos que me impartió para que el presente trabajo saliera lo mejor posible, así como a todos los miembros de dicho centro de investigación que, siempre desinteresadamente, estaban dispuestos a echarme una mano en lo que necesitara.

A los todos mis amigos y compañeros, que estuvieron presente y me sirvieron de apoyo durante todo el transcurso de la carrera, en especial a Andreina Blanco, quien desde prácticamente el comienzo de este proceso de formación estuvo a mi lado, siendo un apoyo fundamental tanto en los buenos como en los malos momentos. Te quiero mucho. Nunca olvidaré todo lo que vivimos juntos durante esta etapa. Gracias por todo.

A esas personas, que hicieron de mi estadía en la ciudad de Barcelona un lugar maravilloso, lleno de risas, ocurrencias y planes inigualables, las cuales aprendí a querer infinitamente: Dayanne Halabi, Valentina Ratmiroff y Yamir García.

**Colmenares V., Rubén E.**

**ESTUDIO REOLÓGICO DE LÁMINAS DE POLIÁCIDO LÁCTICO  
MODIFICADAS A TRAVÉS DEL PROCESO DE EXTRUSIÓN REACTIVA CON  
CALANDRADO SIMULTÁNEO**

**Tutor Académico: Prof. Crisanto Villalobos. Tutor Industrial: Dr. Orlando Santana  
(Universidad Politécnica de Catalunya).**

**Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2015,  
123 p.**

**Palabras claves:** Biopolímeros, Poliacido Láctico, Extensores de Cadena, Joncryl 4300-F, TNPP, Extrusión Reactiva, Caracterización Reológica.

**Resumen:** Las investigaciones científicas se han ido centrando en buscar alternativas ecológicas a través de la producción de plásticos biodegradables o biopolímeros, y su síntesis a partir de recursos renovables. Entre estos materiales, el Poliacido Láctico (PLA) es uno de los que mayor interés ha generado a nivel industrial, ya que tiene un buen comportamiento al ser procesado en equipos convencionales de transformación. Sin embargo, presenta una alta inestabilidad en su estado fundido debido a reacciones de degradación hidrolítica, térmica y oxidativa, que conducen a una disminución de su masa molecular y pérdida de propiedades reológicas, como por ejemplo la disminución de la viscosidad del fundido. Este proyecto plantea contrarrestar la degradación que sufre durante su procesamiento, mediante el uso de un extensor de cadena multifuncional en base epoxi y el proceso de extrusión reactiva con calandrado simultáneo, con el fin de ampliar su uso a otras aplicaciones tecnológicas. En ese sentido, en una primera etapa, se diseñó y se puso a punto un prototipo de dosificación para bajas cantidades másicas de agente reactivo, con el fin de alcanzar una alimentación del 0.5% en peso con respecto al flujo másico de PLA que se introdujo al proceso. Se obtuvieron entonces dos láminas de Poliacido Láctico (PLA-1-REX y PLA-2-REX) con grados de modificación estructural distintos, a través de dos velocidades de dosificación nominal diferentes. Se realizaron posteriormente ensayos reológicos, con la utilización de un Reómetro Dinámico Oscilatorio, para obtener gráficos de barridos de frecuencia y tiempo, y estudiar el comportamiento del módulo de pérdida, módulo de almacenamiento y viscosidad compleja de estos materiales, con respecto a la frecuencia angular, y la estabilidad de las muestras en el tiempo. Se observaron también las características de las curvas del gráfico de Van Gurrp-Palmen, para predecir la posible arquitectura de las ramificaciones conseguidas en las muestras modificadas. Tanto las muestras del PLA-1-REX como la del PLA-2-REX presentaron ramificaciones de cadena tipo estrella de tres ramas (árbol) y tendieron a resistirse a la degradación en el estado fundido. Se consiguió a su vez, ampliar el régimen pseudo-plástico del polímero, evidenciado por una mayor viscosidad y elasticidad del fundido, con lo que se mejoró así, su ventana de procesamiento.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN .....	3
1.1    PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	3
1.2    OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	5
1.2.1    Objetivo general.....	5
1.2.2    Objetivos específicos .....	5
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO .....	6
2.1    POLIÁCIDO LÁCTICO (PLA).....	6
2.1.1    Síntesis .....	6
2.1.2    Características del Poliacido Láctico .....	8
2.1.3    Aplicaciones.....	9
2.1.4    Mecanismos de Degradación .....	10
2.2    EXTENSORES DE CADENA .....	12
2.3    EXTRUSIÓN REACTIVA DE PLA .....	14
2.4    ANTECEDENTES .....	15
2.4.1    Comportamiento mecánico .....	15
2.4.2    Reología y estabilidad térmica.....	16
2.4.3    Extrusión reactiva y extensión de cadena .....	19
2.4.4    Caracterización química y estructural.....	21
CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO .....	23
3.1    MATERIALES .....	23
3.1.1    PLA 4032-D.....	23
3.1.2    Joncryl 4300-F (Extensor de Cadena).....	24
3.1.3    Tris(nonilfenil)fosfito (TNPP) .....	25
3.2    TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	27
3.2.1    Montaje de la Línea de Proceso .....	27
3.2.2    Preparación de Reactivos .....	29
3.2.3    Calibración del regulador del Piovan y Puesta a Punto de la Extrusora .....	32
3.2.4    Puesta a punto del Dosificador de Polvos y Extrusión Reactiva.....	34

3.2.5	Preparación de las Probetas para el Estudio Reológico .....	36
3.2.6	Ensayos de Reología .....	38
3.2.7	Calibración y Puesta a punto del Reómetro Dinámico Oscilatorio.....	39
3.2.8	Curvas Reológicas Maestras (Barrido de Frecuencia y Barrido del tiempo) 40	
3.2.9	Carga de Probetas en el Reómetro .....	49
3.2.10	Prueba con Antioxidante Secundario (TNPP).....	49
3.2.11	Limpieza y desmontaje de platos del Reómetro .....	49
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....		51
4.1	CURVAS REOLÓGICAS MAESTRAS DE VISCOSIDAD COMPLEJA, MÓDULO DE ALMACENAMIENTO Y MÓDULO DE PÉRDIDA, MEDIANTE BARRIDOS DE FRECUENCIA .....	51
4.2	CURVAS REOLÓGICAS CARACTERÍSTICAS DEL GRÁFICO DE VAN GURP-PALMEN .....	72
4.3	COMPARACIÓN DE LAS CURVAS REOLÓGICAS MAESTRAS DEL PLA 4032-D SIN MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL CON LA PRUEBA HECHA CON ANTIOXIDANTE SECUNDARIO.....	77
4.3	BARRIDOS DEL TIEMPO DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS A TRAVÉS DEL PROCESO DE EXTRUSIÓN REACTIVA.....	78
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....		81
CAPÍTULO VI. RECOMENDACIONES .....		84
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		85
ANEXOS .....		91
A.1	DISEÑO DEL PROTOTIPO DE DOSIFICACIÓN DE POLVOS PARA BAJAS CANTIDADES MÁNICAS .....	91
A.1.1	Necesidad e Identificación del Problema .....	91
A.1.2	Determinación de Especificaciones .....	92
A.1.3	Estudio de Factibilidad.....	92
A.1.4	Búsqueda de Información .....	93
A.1.5	Determinación de la relación entre las dimensiones del espacio físico y los materiales del modelo .....	96
A.1.6	Desarrollo del diseño y selección del modelo más promisorio.....	96
A.1.7	Exposición del diseño al Centro Catalán del Plástico y entrega del presupuesto del proyecto.....	100
A.1.8	Compra de las piezas y montaje del modelo.....	101



A.1.9	1era Prueba del Prototipo de Dosificación de polvos y nuevas consideraciones tomadas en cuenta .....	105
A.1.10	2da Prueba del Prototipo de Dosificación de polvos y nuevas consideraciones y modificaciones hechas al modelo .....	105
A.1.11	Análisis de fallas y retroalimentación del diseño.....	107
A.2	EQUIPOS EMPLEADOS Y CARACTERÍSTICAS.....	108
A.2.1	Extrusora doble husillo Collin .....	108
A.2.2	Rodillos de Enfriamiento Collin GMBH .....	108
A.2.3	Cinta transportadora.....	109
A.2.4	Secador de deshumidificación Piovan (PLA) .....	109
A.2.5	Tolva del Deshumidificador Piovan (PLA) .....	110
A.2.6	Intercambiador de Calor Piovan (Rodillos) .....	110
A.2.7	Compresor ABAC RedLine (Rodillos, Piovan del PLA) .....	111
A.2.8	Bomba de vacío Telstar (Gases de escape).....	111
A.2.9	Prototipo de Dosificación para bajas cantidades másicas de Polvos .....	112
A.2.10	Prensa de platos calientes IQAP-LAP.....	113
A.2.11	Lupa Microscópica Carton con cámara digital para microscopia Jenoptik...	113
A.2.12	Balanza Analítica COBOS, Precisión DK .....	114
A.2.13	Reómetro Dinámico Oscilatorio .....	114
A.3	TABLAS .....	115
A.4	GRÁFICOS .....	118

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Tipos de reacciones químicas realizadas con extrusión reactiva .....	14
Tabla 3.1. Propiedades del PLA 4032-D .....	23
Tabla 3.2. Especificaciones técnicas del grado de PLA usado .....	23
Tabla 3.3. Valores típicos de propiedades del Joncryl 4300-F .....	25
Tabla 3.4. Propiedades del TNPP .....	26
Tabla 3.5. Condiciones de dosificación del Piovan .....	33
Tabla 3.6. Perfil de temperatura a lo largo de la Extrusora.....	33
Tabla 3.7. Nomenclatura, número de identificación y tiempo de extrusión de los cortes realizados.....	37
Tabla 3.8. Abanico reológico de ecuaciones que relacionan el esfuerzo aplicado con la deformación para diferentes situaciones de flujo.....	40
Tabla A.1. Especificaciones de Motores Lego Technic.....	95
Tabla A.2. Costo total del prototipo de dosificación .....	101
Tabla A.3. Diámetro Interno y Externo de los Tubos de Cobre conseguidos.....	102
Tabla A.4. Dosificación del sistema para cada velocidad del control remoto a 6V .	106
Tabla A.5. Características de la Extrusora Doble Husillo Collin y su boquilla.....	108
Tabla A.6. Características de los Rodillos de Enfriamiento Collin .....	108
Tabla A.7. Características de la Cinta Transportadora .....	109
Tabla A.8. Características del Deshumidificador Piovan para el PLA .....	109
Tabla A.9. Características de la tolva del Deshumidificador Piovan para el PLA ...	110
Tabla A.10. Características del Intercambiador de calor Piovan para los rodillos ...	110
Tabla A.11. Características del Compresor ABAC RedLine para el Piovan del PLA y rodillos .....	111
Tabla A.12. Características de la bomba de vacío Telstar para la extracción de gases de escape .....	111
Tabla A.13. Características Generales del Prototipo de Dosificación de Polvos.....	112
Tabla A.14. Características de los Husillos del Prototipo de Dosificación de Polvos .....	112
Tabla A.15. Características del Par de Engranajes .....	112
Tabla A.16. Características de la Prensa de platos calientes IQAP-LAP para la preparación de probetas.....	113
Tabla A.17. Características de la Lupa Microscópica Carton y su cámara digital, para la medición de tamaño de grano del Joncryl 4300-F .....	113
Tabla A.18. Características de la Balanza Analítica COBOS .....	114
Tabla A.19. Características del Reómetro Dinámico Oscilatorio .....	114

Tabla A.20. RPM generados por las distintas velocidades del control remoto del sistema de dosificación a 3V .....	115
Tabla A.21. RPM generados por las distintas velocidades del control remoto del sistema de dosificación a 4.5V .....	115
Tabla A.22. RPM generados por las distintas velocidades del control remoto del sistema de dosificación a 5V .....	115
Tabla A.23. RPM generados por las distintas velocidades del control remoto del sistema de dosificación a 7.5V .....	116
Tabla A.24. RPM generados por las distintas velocidades del control remoto del sistema de dosificación a 9V .....	116
Tabla A.25. RPM generados por las distintas velocidades del control remoto del sistema de dosificación a 12V .....	116
Tabla A.26. Presupuesto de las piezas de lego del modelo de dosificación con sus códigos, descripciones, No. de piezas necesarias, color, costo individual y costo total .....	117

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Isómeros L (levo) y D (dextro) del ácido láctico.....	6
Figura 2.2 Mecanismo de Síntesis para la obtención de PLA de alta masa molecular .....	7
Figura 2.3. Comparación de Temperaturas de Transición Vítreas (Tg) y Temperaturas de Fusión (Tm) para distintos polímeros .....	9
Figura 2.4. Reacciones de degradación de PD,L-LA: (a) hidrolisis, (b) trans-esterificación intramolecular (murmuración), (c) trans-esterificación intramolecular, (d) trans-esterificación intermolecular, (e) eliminación pirolítica cis .....	10
Figura 2.5. Degradación hidrolítica del PLA .....	11
Figura 2.6. Esquema del proceso de extensión de cadena sobre un PLA degradado.....	12
Figura 2.7. Estructura química de un grupo epoxi .....	13
Figura 2.8. Estructura general de un extensor de cadena multifuncional en base epoxi, donde de R1 hasta R5 son H, CH3 grupos alquilos o una combinación de ellos, R6 es un grupo alquilo .....	13
Figura 3.1. Boquilla de la tolva conectada al dosificador y este último a un tubo de goma para la circulación del material .....	27
Figura 3.2. Manguera conectada a la segunda boquilla de escape de la extrusora (A) y sistema de condensación (B) para los gases de escape .....	28
Figura 3.3. Pieza de PET mecanizada con boquillas de entrada para el Joncryl 4300-F, el PLA y el Nitrógeno .....	28
Figura 3.4. Vista lateral (A) y vista frontal (B) del montaje del prototipo de dosificación en el proceso de extrusión reactiva.....	29
Figura 3.5. Vista frontal de la línea de proceso de extrusión reactiva .....	29
Figura 3.6. Granos de Joncryl 4300-F presentes en una muestra a analizar para determinar el perfil de los diámetros de los mismos .....	30
Figura 3.7. Sistema de Referencia para el programa ImageJ indicando la distancia de 1 mm .....	31
Figura 3.8. Conteo de las áreas a analizar de una muestra en particular proporcionadas por el programa ImageJ.....	31
Figura 3.9. Distribución de diámetros de granos presentes en las muestras analizadas de Joncryl 4300-F .....	32
Figura 3.10. Curva de calibración del Piován.....	32
Figura 3.11. Lámina de PLA con impurezas (A) y Lámina de PLA libre de impurezas (B)..	33
Figura 3.12. Medición del espesor de la lámina de PLA con la utilización de un micrómetro .....	34
Figura 3.13. Coloración proporcionada a la lámina por los pellets del pigmento azul concentrado.....	34
Figura 3.14. Tolva del Dosificador de polvos con agente reactivo Joncryl 4300-F.....	35
Figura 3.15. Pérdidas del agente reactivo Joncryl 4300-F observadas durante el proceso .....	35

Figura 3.16. Láminas de PLA obtenidas durante el proceso de extrusión reactiva (una pura y dos modificadas estructuralmente).....	36
Figura 3.17. Dimensión de los cortes rectangulares hechos a las Láminas de PLA .....	36
Figura 3.18. Puntos del Grafico Presión Vs Tiempo de Extrusión que fueron seleccionados para realizar los cortes rectangulares .....	37
Figura 3.19. Dimensión y geometría de las Probetas para los ensayos reológicos .....	38
Figura 3.20. Esquema del Reómetro Dinámico Oscilatorio empleado .....	39
Figura 3.21. Comportamiento newtoniano y pseudo-plástico de un polímero. ....	41
Figura 3.22. Deformación oscilatoria aplicada a un cuerpo.....	42
Figura 3.23. Deformación oscilatoria y respuesta del esfuerzo, mostrando el ángulo de fase entre estímulo y respuesta.....	42
Figura 3.24. Representación del módulo complejo como combinación de dos vectores, que son los módulos elástico y viscoso .....	43
Figura 3.25. Curvas Reológicas Maestras obtenidas a 180°C, para muestras preparadas por un mezclador interno (a) y un proceso de extrusión reactiva con calandrado simultáneo (b) .....	45
Figura 3.26. Respuesta de $G'$ y $G''$ de un material polimérico sometido a un ensayo oscilatorio.....	46
Figura 3.27. Gráfico de Van Gurp-Palmen de muestras de PLA lineal y ramificadas obtenidas a través de extrusión reactiva .....	47
Figura 4.1. 1er. Régimen observado en el gráfico Presión de Salida Vs Tiempo de Extrusión, señalando los puntos 0, 1, y 2, correspondientes al PLA 4032-D (0 min), PLA-1 (10 min) y PLA-2 (20 min), respectivamente.....	51
Figura 4.2. Curvas Reológicas Maestras para el PLA 4032-D (0 min) (A) y el PLA-1 (10 min) (B), correspondientes al punto 0 y el punto 1, respectivamente, en la Fig. 4.1 .....	52
Figura 4.3. Curvas Reológicas Maestras para el PLA-2 (20 min), correspondientes al punto 2 en la Fig. 4.1.....	52
Figura 4.4. 2do. Régimen observado en el gráfico Presión de Salida Vs Tiempo de Extrusión, señalando los puntos 3, 4, 5, 6, 7, 8, y 9, correspondientes al PLA-3 (35 min), PLA-4 (45 min) y PLA-5 (55 min), PLA-6 (65 min), PLA-7 (75 min), PLA-8 (85 min) y PLA-9 (95 min), respectivamente .....	54
Figura 4.5. Curvas Reológicas Maestras para el PLA-3 (35 min) (A) y el PLA-4 (45 min) (B), correspondientes al punto 3 y el punto 4, respectivamente, en la Fig. 4.4.....	54
Figura 4.6. Curvas Reológicas Maestras para el PLA-5 (55 min) (A) y el PLA-6 (65 min) (B), correspondientes al punto 5 y el punto 6, respectivamente, en la Fig. 4.4.....	55
Figura 4.7. Curvas Reológicas Maestras para el PLA-7 (75 min) (A) y el PLA-8 (85 min) (B), correspondientes al punto 7 y el punto 8, respectivamente, en la Fig. 4.4.....	55
Figura 4.8. Curvas Reológicas Maestras para el PLA-9 (95 min), correspondientes al punto 9 en la Fig. 4.4.....	55
Figura 4.9. 3er. Régimen observado en el gráfico Presión de Salida Vs Tiempo de Extrusión, señalando el punto 10, correspondientes al PLA-10 (105 min) .....	56
Figura 4.10. Curvas Reológicas Maestras para el PLA-10 (105 min), correspondientes al punto 10 en la Fig. 4.9 .....	57

Figura 4.11. 4to. Régimen observado en el gráfico Presión de Salida Vs Tiempo de Extrusión, señalando los puntos 11, 12, 13, 14 y 15, correspondientes al PLA-11 (115 min), PLA-12 (120 min), PLA-13 (130 min), PLA-14 (140 min) y PLA-15 (150 min).....	58
Figura 4.12. Curvas Reológicas Maestras para el PLA-11 (115 min) (A) y el PLA-12 (120 min) (B), correspondientes al punto 11 y el punto 12, respectivamente, en la Fig. 4.11 .....	58
Figura 4.13. Curvas Reológicas Maestras para el PLA-13 (130 min) (A) y el PLA-14 (140 min) (B), correspondientes al punto 13 y el punto 14, respectivamente, en la Fig. 4.11 .....	59
Figura 4.14. Curvas Reológicas Maestras para el PLA-15 (150 min), correspondientes al punto 15 en la Fig. 4.11 .....	59
Figura 4.15. Perfil de Curvas de la viscosidad compleja durante todo el proceso de extrusión reactiva.....	61
Figura 4.16. Perfil de Curvas de la viscosidad compleja en el 1er plato de estabilidad (PLA-1-REX) .....	63
Figura 4.17. Perfil de Curvas de la viscosidad compleja en el 2do plato de estabilidad (PLA-2-REX).....	63
Figura 4.18. Regímenes observados al graficar la viscosidad compleja (a 0.31 rad/s) contra el tiempo de extrusión.....	64
Figura 4.19. Perfil de curvas del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) durante todo el proceso de extrusión reactiva .....	65
Figura 4.20. Perfil de curvas del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) en el 1er plato de estabilidad (PLA-1-REX) .....	67
Figura 4.21. Perfil de curvas del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) en el 2do plato de estabilidad (PLA-2-REX) .....	67
Figura 4.22. Perfil de curvas del módulo de pérdida ( $G''$ ) durante todo el proceso de extrusión reactiva.....	68
Figura 4.23. Curvas del módulo de pérdida ( $G''$ ) para el PLA-1-REX (A) y el PLA-2-REX (B) .....	69
Figura 4.24. Esquema de las tres posibles reacciones (a,b y c) que podrían haber ocurrido entre el Poliláctico 4032-D y el Joncryl 4300-F, seguido de las posibles estructuras generadas a partir de extensos tiempos de reacción (d,e,f,g,h) .....	71
Figura 4.25. Comportamiento de la Temperatura de Salida de la Extrusora Vs tiempo de extrusión para todo el proceso .....	72
Figura 4.26. Perfil de curvas del ángulo de fase ( $\delta$ ) contra el modulo complejo ( $G^*$ ) durante todo el proceso de extrusión reactiva (Gráfico de Van Gorp-Palmen) .....	73
Figura 4.27. Perfil de curvas del ángulo de fase ( $\delta$ ) contra el modulo complejo ( $G^*$ ) del PLA 4032-D, PLA-1-REX y PLA-2-REX, señalando las protuberancias que indican la presencia de ramificaciones (Gráfico de Van Gorp-Palmen).....	75
Figura 4.28. Regímenes observados en el gráfico del módulo complejo ( $G^*$ ), a un ángulo de fase fijo ( $\delta=65^\circ$ ), contra el tiempo de extrusión .....	76
Figura 4.29. Curvas Reológicas Maestras de la Viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) y el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) contra la frecuencia angular ( $\omega$ ), del PLA 4032-D (sin modificación	

estructural) y el PLA 4032-D con algunas gotas añadidas durante el ensayo reológico de TNPP.....	77
Figura 4.30. Posible mecanismo de reacción entre el TNPP y el PLA, para generar la extensión de cadena .....	78
Figura 4.31. Barrido del tiempo del PLA 4032-D .....	79
Figura 4.32. Barrido del tiempo del PLA-7 (75 min) (A) y del PLA-12 (120 min) (B).....	79
Figura A.1. Dimensiones de una pieza de lego sencilla 1 x 1 y una plancha de 2 x 1.....	94
Figura A.2. Imagen referencial de un dosificador de polvos de mayor tamaño .....	97
Figura A.3. Tolva de alimentación del modelo, armada en “SR 3D Builder” .....	97
Figura A.4. Conexión, mediante par reductor de engranajes, entre el motor y el eje, armada en “SR 3D Builder” .....	98
Figura A.5. Configuración de bloques “Technic Brick with Holes” para el soporte del eje, armada en “SR 3D Builder”.....	98
Figura A.6. Piezas “Technic Pin” colocadas para la extensión del soporte del eje y para aumentar su rigidez, vistas en “SR 3D Builder” .....	99
Figura A.7. Espacio para la colocación del cono de entrada a la extrusora (A), espacio para la colocación del tubo de los husillos (B), pieza anti-desplazamiento de los husillos (C) y pieza anti-desplazamiento del eje (D), vistos desde “SR 3D Builder”.....	99
Figura A.8. Configuración del montaje de las piezas usadas para la base del motor (A) y la base de la tolva (B), vistas desde “SR 3D Builder” .....	99
Figura A.9. Piezas “Tile” usadas en el último piso de la tolva (A) y piezas “Plate” colocadas por debajo de cada piso de la misma (B), vistas desde “SR 3D Builder”.....	100
Figura A.10. Modelo más promisorio del dosificador de bajas cantidades máxicas de polvos hecho en “SR 3D Builder”.....	100
Figura A.11. Secciones creadas en el “SR 3D Builder” para la organización de las partes del modelo .....	101
Figura A.12. Primer ensamblado del Prototipo de Dosificación de Polvos.....	102
Figura A.13. Vista frontal (A) y vista superior (B) del Tubo de cobre de 1/2” fijado al modelo .....	102
Figura A.14. RPM Vs Marchas del Control Remoto cuando el motor se encuentra conectado a la caja de pilas alcalinas de 9V.....	103
Figura A.15. RPM Vs Marchas del Control Remoto, cuando el motor se encuentra conectado al adaptador de corriente, y se selecciona un voltaje de trabajo de 9V.....	104
Figura A.16. Prototipo de dosificación para bajas cantidades máxicas de polvo, con sus modificaciones finales .....	106
Figura A.17. Curva de calibración del prototipo de dosificación para el agente reactivo Joncryl-4300F.....	107
Figura A.18. Propuesta del prototipo de agitación de polvos para la tolva.....	107
Figura A.19. Extrusora Doble Husillo Collin (A) y Cabezal Plano de la Extrusora (B) .....	108
Figura A.20. Vista Frontal (A) y Lateral (B) de los Rodillos de Enfriamiento Collin .....	108
Figura A.21. Cinta Transportadora para las Láminas de PLA .....	109
Figura A.22. Secador de deshumidificación Piován .....	109

Figura A.23. Tolva del Secador de deshumidificación Piovan .....	110
Figura A.24. Intercambiador de Calor Piovan .....	110
Figura A.25. Compresor ABAC RedLine.....	111
Figura A.26. Bomba de Vacío Telstar .....	111
Figura A.27. Prototipo de Dosificación de Polvos para bajas cantidades másicas .....	112
Figura A.28. Prensa de Platos Calientes IQAP-LAP.....	113
Figura A.29. Lupa Microscópica Carton .....	114
Figura A.30. Balanza Analítica COBOS .....	114
Figura A.31. Reómetro Dinámico Oscilatorio .....	115
Figura A.32. RPM Vs Marchas del Control Remoto, cuando el motor se encuentra conectado al adaptador de corriente, y se selecciona un voltaje de trabajo de 3V.....	118
Figura A.33. RPM Vs Marchas del Control Remoto, cuando el motor se encuentra conectado al adaptador de corriente, y se selecciona un voltaje de trabajo de 4.5V.....	118
Figura A.34. RPM Vs Marchas del Control Remoto, cuando el motor se encuentra conectado al adaptador de corriente, y se selecciona un voltaje de trabajo de 5V.....	119
Figura A.35. RPM Vs Marchas del Control Remoto, cuando el motor se encuentra conectado al adaptador de corriente, y se selecciona un voltaje de trabajo de 6V.....	119
Figura A.36. RPM Vs Marchas del Control Remoto, cuando el motor se encuentra conectado al adaptador de corriente, y se selecciona un voltaje de trabajo de 7.5V.....	120
Figura A.37. RPM Vs Marchas del Control Remoto, cuando el motor se encuentra conectado al adaptador de corriente, y se selecciona un voltaje de trabajo de 12V.....	120
Figura A.38. Regímenes observados al graficar la viscosidad compleja (a 0.20 rad/s) contra el tiempo de extrusión.....	121
Figura A.39. Regímenes observados al graficar la viscosidad compleja (a 0.25 rad/s) contra el tiempo de extrusión.....	121
Figura A.40. Regímenes observados en el gráfico del módulo complejo ( $G^*$ ), a un ángulo de fase fijo ( $\delta=75^\circ$ ), contra el tiempo de extrusión.....	122
Figura A.41. Regímenes observados en el gráfico del ángulo de fase ( $\delta$ ), a un módulo complejo fijo ( $G^*=20000$ Pa), contra el tiempo de extrusión.....	122
Figura A.42. Regímenes observados en el gráfico del ángulo de fase ( $\delta$ ), a un módulo complejo fijo ( $G^*=40000$ Pa), contra el tiempo de extrusión.....	123



## **INTRODUCCIÓN**

En los últimos años se han venido presentando cambios en el esquema de utilización y aprovechamiento de los materiales plásticos, ya que la mayoría de ellos, al ser derivados de hidrocarburos, producen un grado de contaminación ambiental importante. Esto último, unido a la aparición de nuevas regulaciones ambientales, incremento de precios de combustibles fósiles y agotamiento alarmante de las reservas petroleras, ha generado nuevos esfuerzos por desarrollar productos y procesos más compatibles con el medio ambiente, con costos de producción relativamente bajos y que su obtención no dependa directamente de la actividad petrolera. En ese sentido, las investigaciones científicas se han centrado en buscar alternativas ecológicas a través de la producción de plásticos biodegradables o biopolímeros, con la utilización de recursos renovables. Entre estos materiales, el Ácido Poli-Láctico (PLA) es el que mayor interés ha generado a nivel industrial.

El PLA es un poliéster lineal alifático termoplástico producido mediante una polimerización de apertura de anillo de lactonas provenientes del ácido láctico. Se obtiene a partir de la fermentación microbiana de azúcares derivados de la piel de la patata, maíz, trigo, entre otros (Garlotta, 2001). Como consecuencia de la estereoisomería que presenta el ácido láctico, existen diversos grados de PLA que darán como resultado termoplásticos con amplio rango de cristalinidades. Se sabe que los grados comerciales son generalmente copolímeros de los enantiómeros L y D, siendo la cantidad de enantiómero D la que más afecta las propiedades del PLA tales como la temperatura de fusión y el grado de cristalinidad (Sodergard y Stolt, 2002). El PLA se caracteriza por ser biodegradable y presentar buenas propiedades mecánicas, comparables a las del Poliestireno (Auras, Harte y Selke, 2004) (Briassoulis, 2004). Sin embargo algunas de las otras propiedades como la viscosidad en el fundido, resistencia al impacto, temperatura de distorsión bajo carga (HDT), propiedades barrera a los gases, etc, no son lo suficientemente buenas para ciertos tipos de aplicaciones (Nobuo, Hidekazu y Ogihara, 1997). En particular su elevada fragilidad es una desventaja para aplicaciones tales como piezas para automóviles o electrodomésticos (Harada, Iida, Okamoto, Hayashi y Hirano, 2008). A pesar de que el PLA tiene un buen comportamiento al ser procesado en equipos convencionales de transformación (Lim, Auras y Rubino, 2008), presenta una alta inestabilidad en su estado fundido debido a reacciones de degradación hidrolítica, térmica y oxidativa, que conducen a una disminución de su masa molecular (Carrasco, Pages, Gamez, Santana y Maspoch, 2010) (Di, Iannace, Di Maio y Nicolais, 2005) y pérdida de

propiedades reológicas, como por ejemplo la disminución de la viscosidad del fundido (Carrasco, Pages, y otros, 2010) (Gamez, Nascimento, y otros, s.f) (Carrasco y otros, s.f).

En proyectos anteriores, investigadores intentaron solventar algunas limitaciones del PLA descritas. La mejora del comportamiento térmico se consiguió promoviendo la cristalinidad de la matriz de PLA, utilizando grados comerciales con mayor proporción de Acido Poli-Láctico y agentes nucleantes (Gamez, Velazquez, Franco, Velasco y Maspoeh, 2010), así como también incorporando arcillas modificadas orgánicamente. Otros proyectos buscaron nuevas y mejores formulaciones de PLA y de distintos extensores de cadena a una escala de planta piloto de extrusión reactiva, con el fin de abrir un nuevo mercado en el sector de los envases (Espejo y Santana, 2011) (Chatillon y Santana, 2012). Posterior a estas investigaciones, se incorporó el empleo de calandrias al proceso de extrusión reactiva, para obtener láminas de PLA ramificadas de forma simultánea (Cailloux y otros, 2013).

Este proyecto viene a continuación de aquellos estudios, con la incorporación de un sistema de dosificación de polvos que facilitará la adición de extensores de cadena al PLA durante el proceso de extrusión reactiva y la utilización de un antioxidante secundario al momento de caracterizar reológicamente el material obtenido. Se evaluará si existen modificaciones estructurales similares a las obtenidas en la mayoría de los trabajos publicados en este campo, que buscan contrarrestar los efectos de la degradación generada durante su procesado y mejorar sus propiedades en el estado fundido, sin perder el “atractivo” del PLA que es su biodegradabilidad. Todo esto ampliaría su campo de aplicación como por ejemplo hacia técnicas de conformado por extrusión-soplado o la espumación microcelular durante la inyección. Además, al utilizarse tecnologías de procesado a nivel de planta piloto, se facilitará la transferencia de resultados al tejido industrial.

## CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

### 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Los plásticos son unos de los materiales más abundantes del planeta y la mayoría de ellos provienen principalmente de la actividad petrolera. Sin embargo, su incapacidad de rápida degradación y su uso masivo en distintas aplicaciones, son factores que han venido generando gran preocupación, ya que esto podría traducirse en montañas de residuos sólidos que producirían un impacto ambiental significativo y que además, tardarían unos cuantos miles de años en degradarse. Sumado a lo anterior, el incremento de precios de hidrocarburos y el agotamiento alarmante de las reservas, son razones que han llevado a muchos investigadores a buscar distintas alternativas de obtención de materiales plásticos a partir de recursos renovables y mediante la invención de procesos más compatibles con el medio ambiente. A estos materiales se les ha dado el nombre de “Biopolímeros” (Shen, Haufe y Patel, 2009). Si bien el consumo inicial de los mismos se centraba más en aplicaciones biomédicas de alto valor añadido, el desarrollo de nuevas formulaciones, unido a la disminución de los costos de producción, ha permitido que estas aplicaciones se extiendan a los mercados del envase y embalaje, la agricultura o electrodomésticos, entre otros (Shen y otros, 2009).

El Poliláctico (PLA) se muestra como uno de los más atractivos candidatos dado el balance entre procesabilidad y prestaciones finales que ofrece. Al ser un polímero biodegradable derivado del ácido láctico, y que se puede obtener a partir de recursos 100% renovables como el maíz, la remolacha, el trigo y otros productos ricos en almidón, se convierte en un material altamente versátil. Exhibe muchas características que son equivalentes o incluso mejores que muchos plásticos derivados del petróleo, lo que lo hace adecuado para una gran variedad de aplicaciones potenciales, incluyendo usos en medicina y más recientemente en el mercado de envases y embalaje (Maspoeh, Nascimento, Gamez y Santana, 2008). Sin embargo, su naturaleza frágil reduce su utilización a aplicaciones muy limitadas y su escasa resistencia en el estado fundido no permite que se emplee en procesos específicos tales como el soplado de películas o formación de espumas (Cailloux y otros, 2013). Así como muchos poliésteres alifáticos, el poliláctico está sujeto a algunas degradaciones térmicas e inestabilidades por encima de su temperatura de fusión, especialmente durante el procesamiento. Se proponen reacciones de radicales libres y no radicales para explicar los diversos y complejos mecanismos de degradación que podrían ocurrir durante el mismo, y

que dan lugar a una reducción del peso molecular y la viscosidad del fundido. Como resultado, se espera una disminución general de las propiedades del material (Carrasco, Gamez, Santana y Maspoch, 2011).

El proceso de extrusión puede tomar ventaja sobre los productos de las reacciones de degradación cuando se combina con agentes reactivos y se promueve la polimerización (extensión de cadena), injerto, ramificación y funcionalización (Dubois, Raquez y Narayan, 2008). Por un lado, la extrusión reactiva es una forma atractiva para minimizar los efectos de la degradación durante el procesamiento y para ampliar la ventana de aplicaciones. Por otro lado, Corre et al. (2011), así como Pilla et al. (2009), reportaron que la modificación de la arquitectura de la cadena por ramificación mejora las propiedades de fusión del poliácido láctico. El grado de ramificación de cadena depende de la funcionalidad del agente reactivo y por lo general conduce a un aumento del peso molecular del polímero.

Un aspecto novedoso que se plantea en este trabajo, en comparación con trabajos anteriores sobre este tema, es la creación de un sistema de dosificación de polvos para bajas cantidades máxicas de agente reactivo y la utilización de un aditivo que pudiera servir como antioxidante secundario al momento de caracterizar reológicamente el material obtenido. En ese sentido, para observar si se alcanzan modificaciones estructurales, se pretende realizar evaluaciones a través de curvas reológicas maestras con el uso de la técnica de reología dinámica oscilatoria. Las láminas de poliácido láctico obtenidas podrían tener mejores propiedades en el estado fundido que facilitarían su procesamiento y que permitirían utilizarlo directamente en la fabricación de envases termoformados, o en la espumación y soplado de polímeros.

## **1.2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.**

En función de los aspectos mencionados anteriormente, se plantean los siguientes objetivos a cubrir en el presente trabajo de investigación.

### **1.2.1 Objetivo general.**

Evaluación reológica de láminas de Poliláctico, modificadas estructuralmente con un oligómero multifuncional en base epoxi a través del proceso de Extrusión Reactiva y Calandrado simultáneo.

### **1.2.2 Objetivos específicos.**

- 1.- Diseñar y poner a punto un sistema de dosificación de polvos para bajas cantidades máxicas.
- 2.- Preparar láminas de PLA con un espesor nominal de 1mm, modificadas con el agente reactivo Joncryl 4300F a través del proceso de Extrusión Reactiva y Calandrado simultáneo.
- 3.- Determinar el comportamiento reológico del material obtenido a través de curvas reológicas maestras, aplicando la técnica de reología dinámica oscilatoria.
- 4.- Comparar el comportamiento reológico alcanzado durante el procesamiento planteado en el presente estudio con otros resultados obtenidos de la literatura especializada.

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

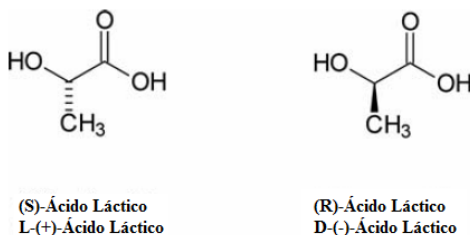
## 2.1. POLIÁCIDO LÁCTICO (PLA).

El poliácido láctico (PLA) es un polímero biodegradable producido por bacterias, que pertenece a la familia de los poliésteres alifáticos <sup>(Chatillon y Santana, 2012)</sup>. Se sintetiza por vías fermentativas a partir de elementos ricos en azúcares, celulosa y almidón. Este bioplástico presenta propiedades fisicoquímicas y termoplásticas iguales a las de los polímeros fabricados a partir del petróleo, pero una vez depositado en condiciones favorables, se biodegrada <sup>(Espejo y Santana, 2011)</sup>.

El PLA no es un material nuevo, nos acompaña desde hace unas décadas. Un impedimento importante en el desarrollo del polímero ha sido su elevado costo de producción, pero gracias a los avances en la fermentación de la glucosa para obtener ácido láctico, ha experimentado una caída importante de costos y por consiguiente, ha crecido el interés por su estudio y desarrollo <sup>(Espejo y Santana, 2011)</sup>.

## 2.1.1. Síntesis.

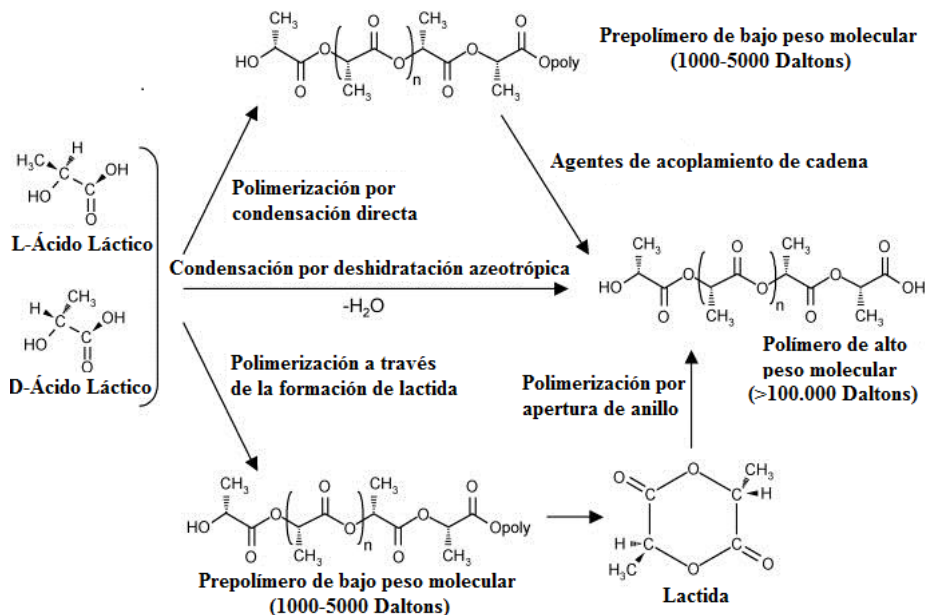
El PLA puede ser directamente producido por polimerización por condensación a partir de su componente base, el ácido láctico <sup>(Chatillon y Santana, 2012)</sup>. Este ácido posee un grupo funcional llamado grupo carboxilo (-COOH), generado cuando coinciden sobre el mismo carbono un grupo hidroxilo (-OH) y un grupo carbonilo (C=O). La presencia de un carbono quiral en la molécula de ácido láctico permite la existencia de dos isómeros; L-isómero (levo) y D-isómero (dextro), como se observa en la **Fig. 2.1**:



**Figura 2.1.** Isómeros L (levo) y D (dextro) del ácido láctico <sup>(Chatillon y Santana, 2012)</sup>.

Su proceso implica la extracción de los azúcares (principalmente de la dextrosa, pero también de la glucosa y de la sacarosa) del almidón de la remolacha o del trigo y después fermentarlo con ácido láctico. El ácido láctico se polimeriza (por apertura de anillo) a ácido

poli-láctico sin la necesidad de solventes. A continuación, en la **Fig.2.2**, se muestran tres vías distintas de síntesis del PLA:



**Figura 2.2** Mecanismo de Síntesis para la obtención de PLA de alta masa molecular (Lim y otros, 2008).

La primera manera consiste en llevar a cabo una polimerización por condensación, que resulta en un PLA de baja masa molecular con propiedades no adecuadas para disponerlo a algunas aplicaciones a menos que se use agentes de acoplamiento. La segunda vía permite obtener PLA a través de un proceso de condensación por deshidratación azeotrópica. Por último, es posible obtener el polímero mediante la síntesis y purificación de lactida con una sucesiva polimerización por apertura de anillo. De esta manera se pueden conseguir polímeros de altas masas moleculares (Chatillon y Santana, 2012).

A mayor pureza estereoquímica del monómero láctico tendremos una pureza estereoquímica más elevada del PLA obtenido. Este parámetro es muy importante, ya que las cantidades de L-isómero y D-isómero (que solemos cuantificar con el ratio L:D) determinan las propiedades del material como la temperatura de fusión, la cristalinidad o las propiedades mecánicas. La existencia de isómeros origina distintas formas de PLA: ácido poli(L-láctico) (PLLA), ácido poli(D-láctico) (PDLA) y ácido poli(DL-láctico) (PDLLA). Es importante destacar que la obtención de ácido láctico por fermentación da una mayor proporción de L-ácido poli-láctico mientras que por vía petrolera se obtiene una mezcla equimolar de ambos isómeros (Chatillon y Santana, 2012).

### 2.1.2. Características del Poliacido Láctico.

En esta parte se dará una información general sobre las características del PLA. Las propiedades específicas del grado utilizado durante la investigación serán mostradas con más detenimiento en el marco metodológico.

En general, un PLA que tiene una alta masa molecular suele ser inodoro, incoloro, claro y brillante como el poliestireno (PS). Se caracteriza por ser biodegradable y compostable. Su inflamabilidad es demasiado baja. Sus propiedades de barrera del sabor y del olor son muy similares a las del polietilentereftalato (PET), utilizado por la industria del envase en bebidas no alcohólicas y otros productos no alimenticios (Chatillon y Santana, 2012). La fuerza extensible y el módulo de elasticidad del PLA son también comparables a las del polietileno, pero es más hidrofílico que este último y tiene una densidad más baja. El PLA es estable a la luz U.V., dando como resultado telas que no se decoloran (Espejo y Santana, 2011).

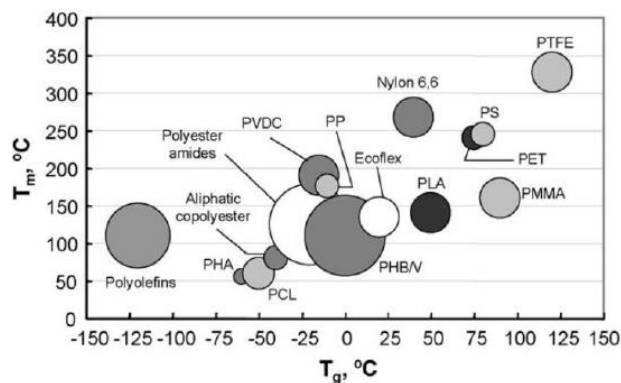
Es importante mencionar que los grados comerciales de PLA son mezclas de PLLA y PDLA o copolímeros PDLLA, y que tanto las propiedades mecánicas como térmicas pueden ser muy influenciadas por la proporción de enantiómeros L:D (Chatillon y Santana, 2012). Como ácido fermentado, el L-isómero representa la mayor parte del PLA. Es por esta razón que es el enantiómero que genera mayor interés industrial (Espejo y Santana, 2011).

En función de la estereoquímica y de la historia térmica, el PLA se puede encontrar en estado amorfo o semi-cristalino. Si el polímero contiene más de 93% de L-enantiómero suele ser semi-cristalino, mientras que por debajo de este valor, su estructura sería amorfa (Garlotta, 2001). El PLA amorfo es soluble en la mayoría de los solventes orgánicos como tetrahidrofurano (THF), solventes clorados, benceno, acetonitrilo y dioxano (Hartmann, 1998).

Al modificar muy fácilmente el ratio L:D durante la polimerización, se pueden obtener diferentes pesos moleculares y porcentajes de cristalinidad que dan lugar a la existencia de distintos grados de PLA. Cada grado, dependiendo de las características que posea, se utilizará para ciertas aplicaciones en específico (Chatillon y Santana, 2012).

El PLA se puede formular para ser rígido o flexible y puede ser copolimerizado con otros materiales. Al compararlo con otros termoplásticos, posee una temperatura de transición vítrea (Tg) elevada y una temperatura de fusión (Tm) bastante baja como se puede observar en la **Fig. 2.3**:





**Figura 2.3.** Comparación de Temperaturas de Transición Vítrea ( $T_g$ ) y Temperaturas de Fusión ( $T_m$ ) para distintos polímeros (Espejo y Santana, 2011).

Para el PLA, se puede observar en la imagen una  $T_m$  de aproximadamente 130-160°C y una  $T_g$  de 55°C. Sin embargo esas propiedades dependen de su masa molecular, composición, cristalinidad y previa historia térmica.

### 2.1.3. Aplicaciones.

Este poliácido tiene muchas propiedades cercanas e incluso mejores que algunos plásticos derivados del petróleo (PS, PE, PET), lo que hace que sea eficaz para una gran variedad de usos. Al ser un polímero versátil, con amplio rango de aplicaciones importantes (Chatillon y Santana, 2012), se ha utilizado desde muchos años en sectores como en la industria textil, en la industria médica y sobretodo en la del empaquetado. Esta última de gran interés para nuestro proyecto.

- **Industria Biomédica:** en tal sector los polímeros biodegradables han sido estudiados considerablemente ya que tienen ventajas a comparación con los no-biodegradables (eliminación de la necesidad de quitar el implante y de proveer biocompatibilidad a largo plazo). Esa propiedad, así como sus buenas propiedades mecánicas, permiten utilizar el PLA en suturas, mallas, tornillos, etc (Chatillon y Santana, 2012). El PLA se ha convertido en un material muy importante en esta área, donde lleva funcionando más de 25 años. Por sus características se ha convertido en un candidato ideal para implantes en los huesos o en los tejidos (cirugía ortopédica, facial, de pecho, abdomen) (Espejo y Santana, 2011).

- **Industria Textil:** sus propiedades antibacteriales y antihongos, así como su baja inflamabilidad, permiten utilizar el PLA en textiles, tejidos o fibras (Chatillon y Santana, 2012). Dentro esta industria, son conocidas las aplicaciones del PLA para la creación de telas

empleadas en la tapicería, la elaboración de trapos y la confección de toldos y cubiertas resistentes a la luz U.V (Espejo y Santana, 2011).

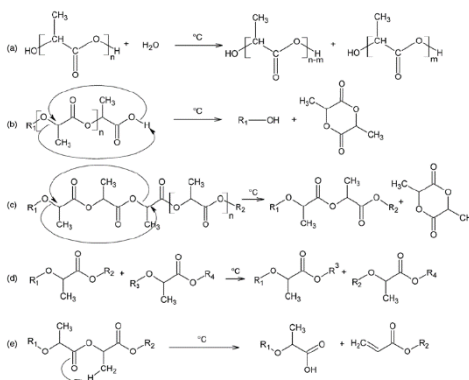
- Industria del Empaquetamiento y envases: es el sector de mayor interés para nuestro proyecto. Cuando se conforma PLA con extrusión reactiva, se obtiene un material con mejor resistencia térmica, límite de tracción, resistencia al impacto y elongación, manteniendo su transparencia. De esta manera, el PLA tiene muchas aplicaciones en el sector del empaquetamiento, como tazones, empaquetados de verduras, envases de leche, etc (Chatillon y Santana, 2012).

En este sentido, se tienen 4 tipos de ácidos polilácticos disponibles para empaquetar, cada uno de ellos con propiedades características (Espejo y Santana, 2011):

- 4041D-4032D; gran estabilidad hasta los 130°C.
- 1100D: utilizado para hacer tazones, cajas de patatas fritas, empaquetado de vegetales congelados.
- 2000D: utilizado en envases transparentes de alimentos, en la fabricación de tazas y envases de leche.

#### 2.1.4. Mecanismos de Degradación.

Un factor que sigue limitando el empleo del PLA en varios sectores es su “inestabilidad” de procesamiento o su gran tendencia a degradarse en el estado fundido. De hecho, es altamente vulnerable a padecer distintos mecanismos de degradación (térmica, oxidativa e hidrolítica) que pueden ocurrir durante procesos como la inyección o la extrusión. A continuación, en la **Fig. 2.4**, se muestran alguno de ellos:



**Figura 2.4.** Reacciones de degradación de PD,L-LA: (a) hidrólisis, (b) trans-esterificación intramolecular (murmuración), (c) trans-esterificación intramolecular, (d) trans-esterificación intermolecular, (e) eliminación pirólítica cis (Cailloux y otros, 2013).

Enfocándonos en el material empleado (PLA) y el equipo utilizado para la obtención de láminas del mismo (extrusora doble husillo con calandrado simultáneo), se destacan como procesos de degradación más probables la hidrólisis y la degradación térmica (Doi, Kanesawa, Kunioka y Saito, 1990).

La degradación térmica es muy compleja y existen varios mecanismos postulados con los que puede generarse, incluyendo reacciones radicales y no-radicales, pero predominantemente se produce a través de reacciones de escisión de cadenas y despolimerización. Todos los polímeros sufren degradación térmica cuando son expuestos a grandes temperaturas durante largos períodos de tiempo. Se ha demostrado que casi todos los grupos terminales, las impurezas y monómeros que no han reaccionado, aumentan la degradación térmica del PLA (Hyon, Jamshidi e Ikada, 1998). Por lo tanto cuando el PLA se encuentra fundido para su procesamiento a altas temperaturas, ocurren pérdidas no deseadas del peso molecular y aparecen residuos orgánicos que alteran las propiedades mecánicas y ópticas del polímero (Espejo y Santana, 2011) (Chatillon y Santana, 2012).

La degradación por hidrólisis parece menos compleja que otros tipos. Pone en juego reacciones simples de rupturas heterolíticas que son generalmente autocatalizadas (Espejo y Santana, 2011). Conduce a la ruptura del enlace del ácido carboxílico como se puede observar en la Fig. 2.5:



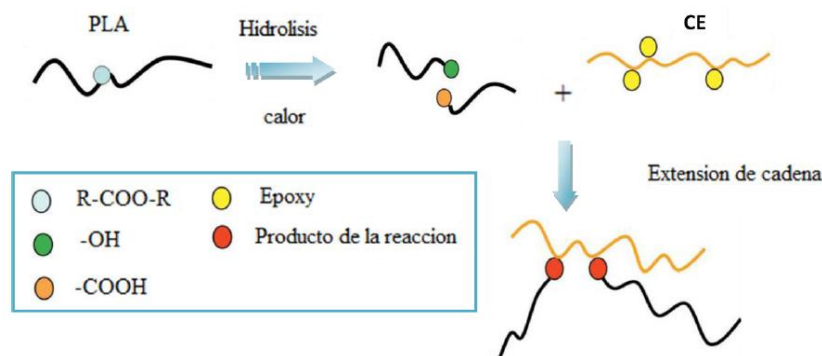
Figura 2.5. Degradación hidrolítica del PLA (Espejo y Santana, 2011).

En el estado sólido, la hidrólisis está altamente afectada por varios factores entre los cuales se encuentran la cristalinidad del material, el secado previo del PLA y a menudo por el triturado antes de la extrusión (Espejo y Santana, 2011). Se ha demostrado que un PLA altamente cristalino llevará meses, o a veces años para hidrolizarse completamente en ácido láctico, mientras que una muestra amorfa se degradará en semanas (Kricheldorf, Kreiser, Jurgens y Wolter, 1996) (Kharas, Sanchez y Severson, 1994).

El tiempo de residencia en el equipo que lleva a cabo el proceso también es un aspecto muy importante a considerar durante el trabajo (Espejo y Santana, 2011).

## 2.2. EXTENSORES DE CADENA.

Gran parte de las investigaciones se han dedicado a desarrollar compuestos químicos para mejorar las propiedades de poli-condensados sin usar polimerización en masa. Entre esos mecanismos, el uso de compuestos químicos di- o multifuncionales, ha sido uno de los más importantes para restaurar la masa molecular y las propiedades físicas de los termoplásticos degradados. Este proceso, conocido como “extensión de cadena”, consiste en acoplar los grupos reactivos terminales del polímero degradado, mediante una reacción con el extensor de cadena, para restaurar al máximo la masa molecular original del polímero. Se puede comparar a una reacción de post-polimerización realizada durante procesos como moldeo-inyección o extrusión. La **Fig. 2.6** presenta de manera sencilla un esquema del mecanismo químico de acoplamiento con un extensor de cadena que se produce en el PLA degradado:



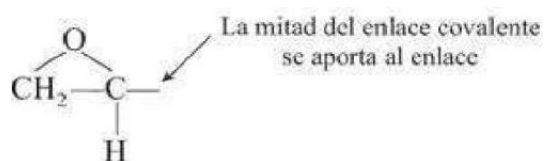
**Figura 2.6.** Esquema del proceso de extensión de cadena sobre un PLA degradado (Espejo y Santana, 2011).

En cuanto se produce la reacción de extensión, pueden generarse dos efectos diferentes (Espejo y Santana, 2011):

- Una extensión de cadena lineal, debido a la poca adición de extensor de cadena o a la presencia de un polímero con pocos grupos reactivos.
- Una extensión de cadena no-lineal, provocando ramificaciones cuando se introduce mayor cantidad de extensor de cadena y/o el polímero posee muchos grupos reactivos.

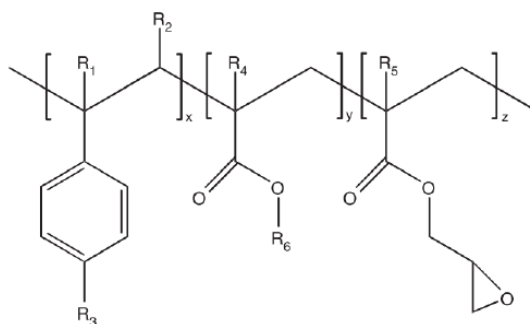
La extensión de cadena con compuestos di-funcionales, es decir  $f_n=2$ , tales como el ión hidroxilo, ácidos carboxílicos, anhídridos, aminas, y grupos epoxy, conducen a una mejora de la masa molecular del PLA, pero no tanto como un extensor de cadena

multifuncional ( $f_n \geq 3$ ). Esto se debe a que los compuestos di-funcionales sólo se acoplan a través de sus dos grupos finales de la cadena, lo que da lugar a un polímero lineal. Por lo tanto, el uso de extensores de cadena con una funcionalidad igual o mayor a tres, se ha convertido en un mecanismo atractivo para aumentar la eficiencia de los mismos, mejorando ciertas propiedades del PLA en el estado fundido, aunque a su vez se genera una tendencia a pasar de una forma lineal a una larga cadena de estructuras ramificadas (Espejo y Santana, 2011). En este trabajo se usará un extensor de cadena del tipo multifuncional epoxi. Las resinas epoxi se caracterizan por tener dos o más grupos epoxi por molécula. La estructura química de un grupo epoxi se muestra en la **Fig. 2.7**:



**Figura 2.7.** Estructura química de un grupo epoxi (Del Real, Cano de Santayana, Abenojar y Martínez, 2009).

Estos tipos de extensores de cadena pueden considerarse resinas, las cuales sufren un proceso de polimerización o secado que da lugar a productos sólidos luego de que en un primer momento se encontraran en estado líquido. Las resinas epoxi son una familia de materiales termoestables poliméricos que no generan productos de reacción y por lo tanto tienen poca contracción al curar. Tienen buena adhesión sobre los materiales, buena resistencia química y ambiental, y propiedades mecánicas aceptables (Del Real y otros, 2009).



**Figura 2.8.** Estructura general de un extensor de cadena multifuncional en base epoxi, donde de R1 hasta R5 son H, CH3 grupos alquilo o una combinación de ellos, R6 es un grupo alquilo (Espejo y Santana, 2011).

El multifuncional epoxi puede actuar como un extensor de cadena en un rango de procesamiento muy amplio, como en la extrusión y/o inyección, sin vacío o catalizadores. Sin embargo, la cantidad y el tipo de extensor de cadena a introducir, así como el grado de PLA a emplear, son factores que deben determinarse para cada aplicación.

### 2.3. EXTRUSIÓN REACTIVA DE PLA.

El término de extrusión reactiva (REX) hace referencia a la promoción intencionada y controlada de reacciones químicas durante la extrusión continua de polímeros o/y monómeros polimerizables, volviéndose la extrusora un verdadero reactor continuo. El proceso implica la introducción de agentes reactivos en puntos clave en la secuencia de reacción con el fin de homogenizar los reactivos y dejar un tiempo suficiente para obtener una reacción eficiente <sup>(Dubois y otros, 2008) (Berzin, 2004)</sup>.

Este proceso constituye una vía atractiva para el procesado de polímeros cuando se quiere realizar un mezclado en fundido de sistemas inmiscibles o incluso cuando se quiere llevar a cabo reacciones de polimerización, injerto, ramificaciones, así como otras funcionalizaciones <sup>(Mani, Bhattacharya y Tang, 1999) (Raquez, Degee, Nabar, Narayan y Dubois, 2006)</sup>. En la **tabla 2.1** se resumen los diferentes tipos de reacciones que se pueden realizar mediante REX.

**Tabla 2.1.** Tipos de reacciones químicas realizadas con extrusión reactiva <sup>(Brown, 1992)</sup>.

Tipo de Reacción	Descripción
Polimerización en Masa.	Preparación de polímeros de alta masa molecular a partir de monómeros, prepolímeros, o sus mezclas.
Reacciones de inserción.	Formación de polímeros/copolímeros tipo injerto a partir de reacciones entre polímero y monómero.
Copolimerización por reacción entre cadenas.	Reacción de dos o más polímeros para formar copolímeros de tipo azar, injerto o bloque, a través de enlaces iónicos o covalentes.
Reacciones de Acolamiento / Entrecruzamiento.	Reacción del polímero con agentes polifuncionales para: incrementar el peso molecular, el número de ramificaciones, o aumento de la viscosidad de fundido.
Degradación controlada.	Control de la pérdida de peso molecular (reología controlada).
Funcionalización.	Introducción de grupos funcionales dentro de la cadena principal: grupos terminales, laterales o modificación de grupos funcionales pre-existentes.

Como se puede observar, la extrusión reactiva ofrece un rango de aplicaciones muy importante: polimerización en masa, modificación química o reológica de los polímeros, vulcanización dinámica, elaboración de compuestos termoplásticos o reciclaje de polímeros. Este trabajo se enfocará en la modificación estructural de polímeros a través de la ramificación química o acoplamiento.

Las principales ventajas económicas y medioambientales de llevar a cabo modificaciones químicas mediante REX son: ausencia de disolventes, proceso continuo,

tiempos de residencia controlados, capacidad de procesar polímeros con viscosidades muy elevadas, integración con otros procesos de conformado por extrusión (obtención en el mismo proceso de un perfil extruido) y elaboración de productos listos para usarse, lo que resulta en una reducción drástica del impacto ambiental que se genera a través de procesos convencionales <sup>(Brown, 1992)</sup>. La extrusión reactiva ofrece también mayor seguridad industrial ya que se tiene un mejor control de la cinética de la reacción y el aislamiento de esta <sup>(Chatillon y Santana, 2012)</sup>.

Aunque se suele emplear tanto extrusoras de un solo tornillo como de doble tornillo para este proceso, las de doble tornillo se encuentran mejor favorecidas. Esto se explica por su mayor control del tiempo de residencia y de mezclado, pero también por sus mayores capacidades de transferencia de masa y de calor <sup>(Chatillon y Santana, 2012)</sup>.

### **2.4. ANTECEDENTES.**

Como el PLA es considerado un polímero con muy buenas proyecciones a futuro, distintos investigadores han centrado sus esfuerzos en mejorar de manera significativa sus propiedades y ampliar su ventana de procesamiento. A continuación se mencionan varias publicaciones consultadas, organizadas por áreas de investigación, que tienen una notable importancia para el presente trabajo:

#### **2.4.1. Comportamiento mecánico.**

En estudios realizados en el *2004*, *Briassoulis, D.*, encontró que el comportamiento mecánico de varios tipos de materiales biodegradables depende, principalmente, de su composición química y las condiciones de procesamiento. Su trabajo consistió en añadir distintos aditivos a mezclas biodegradables para mejorar sus propiedades, que a veces incluso llegaron a alcanzar niveles de plásticos convencionales. También analizó y revisó el comportamiento mecánico general de películas biodegradables y parcialmente biodegradables, que pueden ser consideradas adecuadas para aplicaciones agrícolas. Para ello seleccionó e investigó las propiedades mecánicas críticas de estas películas antes de su exposición a la biodegradación y las comparó con las de las películas agrícolas convencionales. Concluyó que las condiciones ambientales durante la producción, el almacenamiento y el uso de estos materiales influyen en sus propiedades mecánicas y que el envejecimiento durante la vida útil del material también causa grandes pérdidas en la elongación.

Posteriormente, en el año 2008, *Maspoch, M.L., junto a su equipo de trabajo*, intentaron simular el aprovechamiento de residuos industriales de Poliácido láctico (PLA) así como entender el efecto de un tratamiento térmico de recocido en el comportamiento a fractura y las propiedades mecánicas y térmicas del PLA. La simulación consistió en reprocesar granza de PLA por extrusión y posteriormente inyectar probetas de los materiales obtenidos para su caracterización. Los materiales utilizados en la inyección fueron granza virgen, granza reprocesada, y una mezcla de 80% de granza virgen y 20% de material reprocesado. En todas las probetas se aplicó un tratamiento térmico de recocido. El recocido tuvo como objetivo aumentar el porcentaje de cristalinidad. Este se determinó mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). El comportamiento a fractura se estudió a bajas velocidades de sollicitación y a temperatura ambiente, aplicando la mecánica de la fractura elástico lineal (LEFM) con probetas SENB. Este estudio posibilitó determinar la influencia del porcentaje de cristalinidad en el comportamiento a fractura del PLA.

Más tarde, *Gámez, J., Velázquez, J., Franco, E., Velasco, J., y Maspoch, M.L., (2010)*, estudiaron el efecto de aplicar un tratamiento de rejuvenecimiento a láminas obtenidas por extrusión y calandrado, a partir de dos grados comerciales de PLA con diferentes purezas ópticas. Evaluaron las propiedades térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), las propiedades mecánicas, mediante ensayos a tracción y el comportamiento a fractura con la técnica del trabajo esencial de fractura (EWF). Encontraron que el tratamiento de rejuvenecimiento provoca un aumento del volumen libre de las cadenas, que se manifiesta en un descenso de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y una disminución de la rigidez y la tensión, en contraparte con un aumento significativo de la ductilidad. Este incremento en la ductilidad permitió la aplicación de la técnica del EWF, pudiendo relacionar los parámetros obtenidos con la caracterización térmica y mecánica.

#### **2.4.2. Reología y estabilidad térmica.**

En la presente área de interés, dos Alemanes, *Trinlke, S., y Friedrich, C., (2000)*, hicieron publicaciones referentes al llamado gráfico de Van Gurp-Palmen, que traza ángulos de fase Vs los valores absolutos del módulo complejo de cizallamiento para un experimento reológico. Estos rasgos característicos básicos fueron explicados para polímeros que tienen una estructura simple, es decir, una estructura lineal. En un manuscrito posterior abordaron topologías más complejas como las presentes en cadenas largas de polímeros ramificados. Encontraron que un único tipo de curva monotónica era típica para muestras lineales y que



esta se caracterizaba por un mínimo y un punto de inflexión. La ubicación de estos puntos y por lo tanto la forma de la curva, se correlacionaban con el módulo del plato, con el peso molecular, y, especialmente, con la polidispersidad. Comprobaron también que los polímeros no lineales exhibían características que permitían clasificarlos en función de sus correspondientes datos viscoelásticos lineales. El gráfico de Van Gorp-Palmen para estos últimos mostraba una protuberancia adicional a diferencia de la curva monotónica típica que exhibían las muestras lineales. Sus investigaciones revelaron además que el número de ramificaciones es menos importante para el comportamiento reológico que la posición de estas a lo largo de la cadena.

Un año después, *Lehermeier, H., y Dorgan, J., (2001)*, investigaron las consecuencias de mezclar PLA lineal con PLA de alto grado de ramificación sobre el comportamiento reológico. Emplearon seis mezclas distintas del mismo material, sólo haciendo variar la proporción de ramificaciones. Las mezclas fueron hechas en una extrusora doble tornillo. Los dos materiales originales (el 100% lineal y el 100% ramificado) también fueron extruidos para que todos materiales llevaran la misma historia térmica y mecánica. Se mostró que para una arquitectura lineal, la ley de Cox-Merz se cumplía para un ancho rango de velocidades de deformación y de frecuencias pero que las muestras ramificadas se desviaban significativamente de la ley. También demostraron que la viscosidad de cizalla nula aumentaba con el aumento de la proporción de ramificación.

En el mismo orden de ideas, *Yamane, H., Sasai, K., y Takano, M., (2004)*, investigaron el efecto de adicionar pequeñas cantidades de poliácido D-láctico (PDLA) sobre la reología del poliácido L-láctico (PLLA). Demostraron que la introducción de PDLA en PLLA produce un stereocomplejo que no se funde, aún por encima de T<sub>g</sub>. Indicaron que las importantes interacciones entre las moléculas de PLLA y PDLA aumentaban la masa molecular aparente, ampliaba la distribución de masas moleculares e introducían un alto grado de ramificación. También encontraron que la viscosidad de cizalla nula aumentaba con la proporción de PDLA.

En cambio, *Liu, J.Y., y sus colaboradores, (2010)*, investigaron el efecto del alto grado de ramificación de un PLA 2002-D preparado mediante extrusión reactiva sobre la viscosidad elongacional. Los experimentos de reometría elongacional que llevaron a cabo les permitieron relacionar los comportamientos distintos de los diferentes materiales con la posible estructura molecular de estos. Demostraron que los materiales sin modificación

tenían un comportamiento de ablandamiento al aumentar la velocidad de estiramiento mientras que las muestras ramificadas se endurecían a partir de cierta velocidad.

Más tarde, *Corre, Y.M., y sus colaboradores, (2011)*, utilizaron un PLA funcionalizado con epoxis mediante extrusión reactiva para ramificar el material. Esta ramificación fue hecha con el fin de aumentar la resistencia del fundido del material. La reología de los materiales modificados fue mejorada en términos de estabilidad térmica y de resistencia del fundido en cizalla y en estiramiento. Al ramificar el material se notó un aumento drástico de la viscosidad de cizalla nula. Sin embargo, se demostró que la relación de Cox-Merz para un PLA sin modificación se cumplía muy bien pero que al introducir ramificaciones se podía notar divergencias importantes. Consiguieron también construir curvas maestras para distintos materiales, alcanzando velocidades de deformación muy importantes.

Recientemente, *Chatillon, M., y Santana, O., (2012)*, estudiaron las propiedades reológicas de dos sistemas de PLA modificados con Extrusión Reactiva. Los materiales ensayados fueron cuatro películas distintas de poliácido láctico, el PLA 4032D y el PLA 2002D puros, procedentes de NatureWorks y los mismos dos grados mencionados pero modificados con 0,5% en masa de un extensor de cadena procedente de BASF. Las viscosidades fueron medidas mediante ensayos de reometría capilar y comparadas con otras obtenidas a través de reometría dinámica, consideradas en viscoelasticidad lineal. Encontraron que el comportamiento reológico del PLA está apreciablemente modificado por el uso del extensor de cadena. Los grados modificados no presentaban ninguna zona newtoniana definida a bajas velocidades de deformación y tenían un comportamiento pseudo-plástico mayor. La equivalencia de Cox-Merz no se cumplía para estos últimos debido a la introducción de ramificaciones en el PLA. Observaron una mayor reactividad en el caso del PLA 4032D a consecuencia de un menor contenido de enantiómero D. Los grados modificados presentaban viscosidades elongacionales mayores que en el caso de los grados sin modificación, así como también una zona de ablandamiento para todo el rango de velocidades de deformación estudiado, mientras que los grados no modificados presentaron endurecimiento sólo para ciertas velocidades de deformación. Al analizar la resistencia del fundido, encontraron que para los grados modificados, existía un incremento considerable de la misma al introducir el extensor de cadena debido a la presencia de ramificaciones, sin embargo, no podían estirarse hasta valores de relación de estiramiento muy altos a consecuencia del aumento de su componente elástica y a un hinchamiento mayor. Por último

concluyeron que el PLA 4032D poseía una resistencia del fundido menor que el 2002D debido a su menor viscosidad elongacional.

#### **2.4.3. Extrusión reactiva y extensión de cadena.**

En este tópico de gran importancia para nuestra investigación, *Villalobos, M., y Awojulu, A., (2006)*, evaluaron oligómeros multifuncionales en base epoxi de estireno-acrílico como extensores de cadena o como alternativa en el reciclaje de termoplásticos de condensación. Encontraron que estos oligómeros, cuando se hacen reaccionar de forma sencilla en equipos de extrusión o moldeo por inyección con poliésteres vírgenes o reciclados, poliamidas, policarbonatos, poliuretanos y sus mezclas, revierten efectivamente la degradación del peso molecular, incluso en muy pequeñas dosis de uso (<1.5 %). Los materiales resultantes de extensión de cadena demostraron propiedades mecánicas y reológicas similares o superiores a las resinas vírgenes correspondientes, por un costo adicional mínimo. Concluyeron que la capacidad de esta tecnología para mejorar las propiedades, sin necesidad de re-polimerizar en el estado sólido, brinda una disposición final y reciclaje que sería económicamente atractivo y serviría en un gran número de aplicaciones de ingeniería.

Después, en el año *2008, Dubois, P., Raquez, J.M., y Narayan, R.*, informaron sobre los últimos avances en el diseño de polímeros biodegradables a partir de hidrocarburos y recursos renovables mediante el proceso de extrusión reactiva. Describieron este proceso como una herramienta única de fabricación mediante diferentes tipos de modificación reactiva y de una forma rentable. Demostraron a su vez que este proceso muestra una notable capacidad de síntesis de polímeros biodegradables mediante polimerización por apertura de anillo usando sistemas iniciadores eficaces, y una modificación química a través de la fusión reactiva de mezclas de polímeros naturales con poliésteres alifáticos. Prepararon efectivamente biopolímeros a partir de nanocompuestos provenientes de rellenos comunes, tales como la fibra de madera y silicatos estratificados como las nanoarcillas. Por último, determinaron que en el estado fundido, estos materiales poseen un comportamiento físico-mecánico satisfactorio, independientemente de la mezcla de reactivos utilizada, pero requieren del control de la tensión interfacial para generar una fase dispersa de tamaño limitado y una fuerte adhesión, es decir, necesitan un refuerzo de su interfaz a través de la formación de enlaces covalentes fuertes.

Más adelante, *Espejo, L., y Santana, O., (2011)*, estudiaron dos grados de PLA procedentes de NatureWorks (PLA 4032D y PLA 2002D) mezclados en el estado fundido con dos extensores de cadena de baja masa molecular: Clariant (1%) y BASF Joncryl (0.5% y 1%). Las mezclas fueron preparadas con un proceso semejante a la extrusión reactiva, en un mezclador interno a la escala laboratorio (Brabender). Las propiedades termo-mecánicas fueron determinadas sobre placas moldeadas por compresión, empleando las técnicas de Análisis Térmico Dinamo-mecánico (DMTA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Reometría dinámica (RDA). Constataron la fuerte degradación hidrolítica del PLA durante su procesamiento y que el sistema PLA 4032D/CE, promueve una mayor extensión de cadena que en el caso del PLA 2002D/CE. Concluyeron que este último reacciona menos debido a su irregularidad estructural. También establecieron que con un contenido de 1 % de Joncryl se obtiene un polímero con alto grado de ramificación y/o entrecruzado, donde las partículas no fundidas actúan como agente de nucleación durante el enfriamiento, provocando la cristalización en esta etapa. Por último, hicieron la recomendación de usar Joncryl como extensor de cadena en vez de Clariant en futuras investigaciones, ya que de este último, no se conoce la composición química exacta por confidencialidad de la empresa que lo comercializa.

En años más recientes, *Cailloux, J., Santana, O., y sus colaboradores, (2013)*, modificaron estructuralmente dos grados de Poliácido Láctico (2002D y 4032D) con un oligómero funcional en base epoxi usando un proceso de extrusión reactiva con calandrado simultáneo. En un estudio preliminar de mezclado interno, monitorearon el esfuerzo de torsión frente al tiempo con el fin de determinar las relaciones de extensión de cadena y el tiempo de reacción. Una vez que optimizaron todos los parámetros, realizaron los experimentos de extrusión reactiva. Encontraron que, independientemente del método de procesamiento empleado, bajo las mismas condiciones de proceso, el PLA con menor contenido molar de enantiómero D, revelaba una mayor reactividad hacia el agente reactivo, inducida por su mayor sensibilidad térmica. Se dieron cuenta además, que el proceso de extrusión reactiva con calandrado simultáneo, parecía minimizar las reacciones de degradación, aunque notaron también que se llevaba a cabo una competencia entre estas reacciones y las de ramificación y extensión de cadena. Finalmente, revelaron a través de la caracterización reológica, que las muestras obtenidas a partir de extrusión reactiva con calandrado simultáneo, poseían un alto grado de modificación estructural en el estado fundido.

#### 2.4.4. Caracterización química y estructural.

En el año 2007, *Hongbo, L., y Hunneault, M.*, investigaron diferentes estrategias para promover la cristalización del PLA con el objetivo de aumentar el contenido cristalino bajo condiciones típicas de procesamiento de polímeros. Evaluaron el efecto de la nucleación heterogénea mediante la adición de talco, estearato de sodio y lactato de calcio como agentes de nucleación potenciales. Incrementaron la movilidad de la cadena de PLA mediante la adición de hasta 10% en peso de citrato de acetiltriethyl y polietilenglicol como plastificantes. Estudiaron además la cinética de cristalización mediante análisis de DSC bajo condiciones isotérmicas y no isotérmicas. Los datos isotérmicos mostraron que el talco es altamente efectivo en la nucleación de PLA para un rango de temperatura entre 80 y 120 °C. En el caso de los experimentos no isotérmicos de DSC, estudiaron sistemáticamente la cristalinidad desarrollada en el enfriamiento a tasas de 10, 20, 40, y 80 °C/min. Estos datos mostraron que la combinación de nucleación y plastificante era necesaria para desarrollar una cristalinidad significativa a altas velocidades de enfriamiento. Todas las muestras de PLA nucleadas y/o plastificadas fueron moldeadas por inyección, y a su vez, consiguieron determinar el efecto de la temperatura de molde en la cristalinidad. Se dieron cuenta que era posible moldear formulaciones de PLA usando temperaturas de molde, ya sea por debajo de 40 °C o superior a los 60 °C. Observaron también que a bajas temperaturas, las piezas moldeadas eran casi amorfas, mientras que a altas temperaturas de molde, la formulación de PLA con nucleación y plastificación adecuada, alcanzaba niveles de cristalinidad de hasta el 40%, valor que es muy cercano al contenido máximo de cristalinidad del material. Examinaron por último propiedades como la mecánica a la tracción y resistencia a la temperatura de estos materiales amorfos y semicristalinos.

Entre mayo y agosto del 2009, *Pilla, S., Kim, S., Auer, G., Gong, S., y Park, C.*, estudiaron los efectos de la adición de un extensor de cadena en base epóxi (CE) y talco en las propiedades de moldeo por inyección en estado sólido y microcelular del poliláctico (PLA). Para ello derritieron PLA puro, PLA con 8% en peso de extensor de cadena (PLA-CE) y PLA con 8% en peso de talco, y los combinaron usando una extrusora doble tornillo. Los especímenes sólidos y microcelulares fueron producidos a través de un proceso convencional y microcelular de moldeo por inyección, respectivamente. Usaron diversas técnicas de caracterización, incluyendo la cromatografía de permeación en gel, ensayos de tensión y análisis mecánico dinámico, barrido por microscopía electrónica y barrido de calorimetría diferencial, para estudiar el peso molecular, las propiedades mecánicas estáticas

y dinámicas, la morfología de celda y el comportamiento de cristalización, respectivamente. Determinaron que la adición del extensor de cadena aumentó el peso molecular del PLA pero disminuyó su cristalinidad, por el contrario, la adición de talco ocasionó un incremento en la formación de cristales. El extensor de cadena, también provocó la reducción del tamaño de las células y el aumento de la densidad de las mismas. Estos investigadores también observaron que la temperatura de descomposición y varias propiedades de tensión, incluyendo resistencia específica, dureza específica y la tensión a la rotura tanto de las muestras de PLA sólido como microcelulares, aumentaron con la adición del extensor de cadena. Finalmente concluyeron que la temperatura de la matriz no afecta al grado de cristalinidad significativamente.

Posteriormente, en el año 2010, *Carrasco, F., Pages, P., Gamez, J., Santana, O., y Maspoch, M.L.*, estudiaron el procesamiento de Poliláctico mediante inyección y extrusión, así como el recocido de estos materiales, con el fin de analizar la variación de su estructura química, degradación térmica y propiedades mecánicas. Determinaron por GPC que el procesamiento fue el responsable de una disminución del peso molecular debido a la escisión de la cadena del PLA. Evaluaron, por otra parte, el grado de cristalinidad a través de calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos x. Encontraron que el tratamiento mecánico condujo a la casi desaparición de la estructura cristalina, pero que esta se pudo recuperar después del recocido. Estos resultados fueron corroborados cualitativamente mediante FTIR. En otro orden de ideas, utilizando análisis de desplazamientos químicos y sus áreas de picos, consiguieron afirmar que la composición química del PLA no cambió después de la transformación, pero la proporción de grupos metilo sí aumentó, lo que indicó la presencia de un entorno molecular diferente. Por otra parte, consiguieron establecer la estabilidad térmica de los diversos materiales mediante el cálculo de diferentes temperaturas características de termogramas, así como curvas de conversión y curvas derivadas de conversión. Por último, determinaron el comportamiento mecánico del material por medio de ensayos de tensión (módulo de Young, límite de elasticidad y elongación a la rotura).

CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO

Para el cumplimiento de los objetivos planteados, fue necesario tomar en consideración las propiedades y características de los materiales y equipos a emplear, así como también realizar un conjunto de procedimientos cuya metodología se explica con detalle en el siguiente apartado.

3.1. MATERIALES.

3.1.1. PLA 4032-D.

El PLA 4032-D es un grado utilizado para producir películas biodegradables con excelentes propiedades ópticas y fácilmente mecanizables. Entre otras propiedades, posee buena resistencia a las grasas y aceites. Esto hace que las películas obtenidas del PLA 4032-D sean un producto ideal para: laminaciones, películas impresas con temperaturas de curado superiores y otras aplicaciones de embalaje. Se presenta en forma de gránulos de un tamaño entre 3 y 5 mm de diámetro. Para el presente estudio, el grado utilizado fue suministrado por la empresa “NatureWorks”. En las tablas a continuación se resumen las propiedades y especificaciones técnicas del mismo:

Tabla 3.1. Propiedades del PLA 4032-D (NatureWorks, 2005).

Propiedades de la Película	Valor
Densidad	1.24 g/ml
Características Ópticas	Opaco, 2.1% Brillo a 20 °C, 90%
Punto de Fusión	160 °C
Temperatura de Transición Vítreo	60- 65 °C
Tasa de Transmisión	O <sub>2</sub> : 550 cc-mil/m <sup>2</sup> /24 hr atm CO <sub>2</sub> : 3,000 cc-mil/m <sup>2</sup> /24 hr atm H <sub>2</sub> O (Vapor): 325 g-mil/m <sup>2</sup> /24 hr atm

Tabla 3.2. Especificaciones técnicas del grado de PLA usado (Cailloux y otros, 2013).

Grado	Contenido Molar Enantiomero D (%)	M <sub>n</sub> (Kg/mol)	M <sub>w</sub> (Kg/mol)	MFI (g/10min) (210°C/2.16 Kg)	T <sub>mp</sub> /T <sub>m</sub> * (°C)	X <sub>c</sub> * (%)
4032-D	2	90	181	6.4±0.3	167/173	40

\*T<sub>mp</sub> (señal de temperatura máxima de fusión), T<sub>me</sub> (señal de temperatura final de fusión) y X<sub>c</sub> (grado de cristalinidad) se determinaron para la materia prima por DSC a partir del primer ciclo de calentamiento a 10°C/min, para el cual el ΔH<sub>m</sub><sup>0</sup> = 93,6 J\*g<sup>-1</sup>.

El PLA 4032-D se debe procesar en extrusoras convencionales. Se recomienda configurar los tornillos de propósito general con relaciones L/D de 24:1 a 30:1 y una relación de compresión de 2,5:1 a 3:1. El PLA 4032-D no es un polímero compatible con una amplia variedad de resinas de poliolefinas. El secado antes de su procesamiento es esencial. Se recomienda un contenido de humedad de menos de 0,025% (250 ppm) para evitar la degradación de la viscosidad. Las condiciones de secado típicas son 4 horas a 175°F (80 °C) o hasta un punto de rocío de -30°F (-35°C), con una tasa de flujo de aire superior a 0,5 pcm /lb (0.032 m<sup>3</sup> / min por kg de resina). La resina no debe ser expuesta a condiciones atmosféricas después del secado. El envase debe mantenerse sellado hasta el momento de usar y rápidamente volver a sellar cualquier material no utilizado <sup>(NatureWorks, 2005)</sup>.

Se seleccionó el grado 4032-D en vez del 2002-D (que también estaba disponible), porque **Cailloux y otros (2013)**, encontraron que el primero, poseía un menor contenido molar de enantiómero D y revelaba debido a esto una mayor reactividad hacia el agente reactivo, inducida por su mayor sensibilidad térmica.

### 3.1.2. Joncryl 4300-F (Extensor de Cadena).

Se contó con dos extensores de cadena para el estudio en cuestión. Uno llamado Joncryl, con un grado 4300-F, procedente de “Joncryl BASF Trade Mark” y el otro denominado “Clariant”, que es un “masterbatch” (concentrado) de PLA + “Joncryl”, comercializado por una empresa suiza del mismo nombre. El “Clariant”, según estudios realizados en otras publicaciones, presentó los siguientes problemas <sup>(Espejo y Santana, 2011)</sup>.

- 1) Se desconoce la proporción en que se encuentra el Joncryl.
- 2) Se desconoce la masa molecular del PLA empleado, además del grado que se utilizó para hacer el concentrado.
- 3) No se conoce con exactitud cuál era el Joncryl empleado (el equivalente epoxi que presenta y por tanto su reactividad).

Es por ello que nos decantamos por utilizar Joncryl directamente. En cuanto a la selección del grado, se debió a que este (4300-F) está aprobado para estar en contacto con alimentos de acuerdo a la normativa europea y es un extensor de cadena que viene en estado sólido, en forma de laminillas, lo que facilita su manipulación e introducción al equipo durante el proceso de extrusión.



Este tipo de extensor de cadena es una resina copolimérica del tipo estireno-acrilato-glicidilo-metacrilato de bajo peso molecular, obtenida por polimerización por radicales libres a altas temperaturas (BASF The Chemical Company, 2010). La **tabla 3.3** presenta valores típicos de algunas propiedades del Joncryl 4300-F, según el catálogo comercial proveído por BASF:

**Tabla 3.3.** Valores típicos de propiedades del Joncryl 4300-F (BASF The Chemical Company, 2010)

Propiedades	Valores
Peso Molecular (Mw)	5500 g/mol
Temperatura de Transición Vítrea (Tg)	56 °C
Densidad Especifica a 25 °C (Adim)	1.08
Masa de epoxi equivalente	445 g/mol
Dosificación típica	0.1-1%
Rango de Temperatura	170-330 °C

El extensor de cadena Joncryl (ADR), según su hoja técnica, mejora el procesamiento de polímeros policondensados y biopolímeros aumentando su peso molecular a través de procesos reactivos y proporcionando una mayor resistencia del fundido. También suministra una mayor compatibilización y estabilidad al polímero durante el procesamiento, mejorando sus propiedades mecánicas y protegiéndolo contra la degradación hidrolítica y la pérdida de propiedades. A su vez mantiene la transparencia y estabilidad térmica del material.

Por otra parte permite obtener un triturado superior de polímeros y el reciclaje de los mismos, disminuyendo así los costos del material. Esto último, se puede traducir en una mayor flexibilidad para procesar PLA y otros polímeros biodegradables.

El manejo del Joncryl 4300-F es seguro, ya que posee un bajo nivel de impurezas y no contiene metales ligeros o componentes volátiles.

### 3.1.3. Tris(nonilfenil)fosfito (TNPP).

Su nombre IUPAC es 3-1-Fenolnonilfosfito, cuya fórmula molecular es  $C_{45}H_{69}O_3P$  (Annex XV, 2008). Sin embargo, en este trabajo, se utilizó el nombre de Tris(nonilfenil)fosfito (TNPP), ya que es el más común.

La producción de TNPP se lleva a cabo en un sistema cerrado donde se añaden nonilfenol (NP) y tricloruro de fósforo ( $PCl_3$ ) a un reactor (en relación molar 3:1) y se mantiene a más de 110 °C para asegurar que todo el  $PCl_3$  se consume. El subproducto (HCl) se ventila a un absorbedor o también puede ser filtrado y almacenado para su venta o su uso en otros procesos. El exceso de nonilfenol se extrae del producto y puede ser reciclado. El

TNPP producido en el reactor, después de la extracción, se bombea a un tanque de almacenamiento para el envasado y venta. El producto puede ser envasado en tambores o camiones cisterna <sup>(Annex XV, 2008)</sup>.

La pureza de TNPP se reporta en un 95-100% p/p, aunque podría contener las siguientes impurezas: Nonilfenol (<5% p/p), Fenol (<1% p/p), Di(nonilfenil) fenilfosfito 0.05% p/p, y Cloro (0,005% p/p). A continuación, en la **tabla 3.4**, se muestran algunas propiedades del compuesto:

**Tabla 3.4.** Propiedades del TNPP <sup>(Annex XV, 2008)</sup>.

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Estado físico a temp. ambiente	Líquido viscoso
Peso molecular	689 g.mol <sup>-1</sup>
Punto de fusión	6°C ± 3°C
Punto de ebullición	322°C (Degradación)
Densidad relativa	0.98 g.cm <sup>-3</sup>
Presión de vapor	0.058 Pa at 25°C
Solubilidad en agua	<0.6 mg.L <sup>-1</sup>
Punto de inflamabilidad	207°C
Auto-inflamabilidad	440 ° C
Propiedades comburentes	No tiene

El TNPP se utiliza como estabilizador en el procesamiento de diversos productos de plástico y cauchos, como por ejemplo: la producción de cloruro de polivinilo (PVC), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y producciones de gomas. También es usado como antioxidante de compuestos fenólicos en el envasado de alimentos de plástico, pero en el proceso de estabilización, se oxida gradualmente y el nonilfenol es liberado. Por otro lado, también se utiliza como un antioxidante secundario en las formulaciones de polímeros <sup>(Annex XV, 2008)</sup>.

No hay información sobre su recuperación. Se podría suponer que los productos que contienen TNPP se pueden reciclar, ya sea en nuevos productos, o tal vez dispuesto en vertederos o incinerado.

El TNPP se ha clasificado como una sustancia peligrosa y está sujeto a regulaciones generales para su manipulación y legislaciones para la protección de los trabajadores. Estas regulaciones se consideran generalmente adecuadas para limitar los riesgos de la sustancia en buena medida, sin embargo no presenta un riesgo para los consumidores de productos terminados <sup>(Annex XV, 2008)</sup>.

### 3.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

Para proceder al montaje de la línea de proceso, en primer lugar se tuvo que diseñar un prototipo de dosificación para bajas cantidades másicas de agente reactivo. La discusión del por qué tuvo que hacerse y todo el procedimiento seguido para llevar a cabo la confección del prototipo, se encuentra en el apartado de anexos. En ese mismo cuerpo se podrá encontrar también el listado de equipos que se necesitaron para el montaje de la línea de proceso del siguiente apartado con todas sus especificaciones.

#### 3.2.1. Montaje de la Línea de Proceso.

Para el montaje de la línea de proceso, se conectó la tolva Piovan T30 del PLA al deshumidificador DSN506HE, dándole altura a esta con un andamio, justo por encima de la entrada a la extrusora. Debajo de la tolva, se conectó el dosificador del Piovan y un tubo de goma para la circulación del material hasta la extrusora.



**Figura 3.1.** Boquilla de la tolva conectada al dosificador y este último a un tubo de goma para la circulación del material (Fuente: elaboración propia, 2014)

A la extrusora Collin Kneter 25X36D, se le colocó el cabezal plano como perfil de salida. Posteriormente se le conectó la bomba de vacío Telstar S-4 a la segunda boquilla de escape (cercana a la salida de la misma) y se montó un sistema de condensación para los gases de reacción, junto con un balón de calentamiento y una trampa de hielo. La primera boquilla de escape se selló con cinta adhesiva resistente a altas temperaturas, de manera tal que los gases que se generaran durante la reacción, circularan únicamente a través de este sistema conformado por la bomba de vacío, el balón de calentamiento y la trampa de hielo.



**Figura 3.2.** Manguera conectada a la segunda boquilla de escape de la extrusora (A) y sistema de condensación (B) para los gases de escape (Fuente: elaboración propia, 2014).

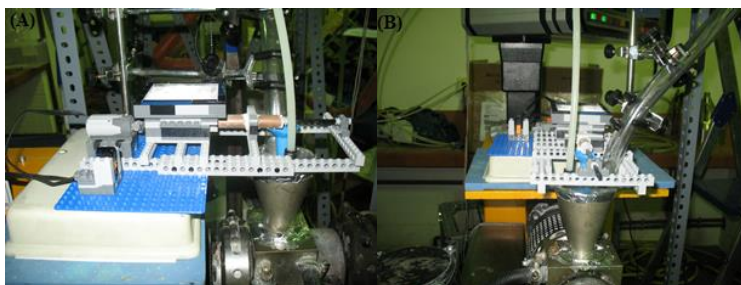
Los rodillos Collin CR 72-T de enfriamiento se colocaron justo a la salida de la extrusora, y a estos, se le conectó el compresor ABAC RedLine (para alimentar aire que hiciera funcionar el mecanismo de subida y bajada de los rodillos), y el Intercambiador Piován TW9, para enfriar las láminas que se fueran obteniendo a la salida de la extrusora. El compresor ABAC, también se conectó al deshumidificador DSN506HE, con el fin de enviar aire hacia la Tolva T30 del PLA y mantenerlo seco durante todo el proceso.

Para la entrada del Joncryn 4300-F y el PLA a la extrusora, se mecanizó una tapa de polipropileno (PP) del mismo diámetro del cono de entrada a la extrusora. A esta tapa se le hizo también tres boquillas, una en el medio y dos a los lados. En la del medio, se le adaptó un pequeño embudo por donde circularía el agente reactivo molido, y a su vez, a este último se le colocó un tubo de goma de forma vertical, para garantizar que el polvo entrara completamente a la extrusora. En una de las boquillas de los lados, se le adaptó una pieza para conectar una bombona de nitrógeno, que proporcionaría un ambiente inerte dentro del equipo y disminuiría el efecto de las reacciones de degradación. En la otra entrada, se conectó el tubo de goma, proveniente de la tolva T30, para la circulación del PLA. Finalmente, la tapa se fijó al cono de entrada de la extrusora con cinta adhesiva resistente a altas temperaturas. Se escogió Polipropileno para mecanizar esta pieza, porque este material presenta muy buenas propiedades para estas aplicaciones, es un polímero comercial con fácil disponibilidad y su temperatura de fusión (173 °C) es superior al perfil manejado en la entrada de la extrusora.



**Figura 3.3.** Pieza de Polipropileno mecanizada con boquillas de entrada para el Joncryn 4300-F, el PLA y el Nitrógeno (Fuente: elaboración propia, 2014).

El prototipo de dosificación de agente reactivo se colocó en una repisa sobre la extrusora, justo por encima de la boquilla de entrada. Para desplazar el equipo, y que el tubo de salida del prototipo quedara por encima del embudo de entrada a la extrusora, simplemente se desconectó la pieza frontal del soporte del eje, se colocó el equipo a la distancia que se consideraba adecuada y luego se volvió a conectar esta pieza de lego del soporte del eje. A continuación, en la **Fig. 3.4**, se pueden observar dos vistas del montaje antes mencionado:



**Figura 3.4.** Vista lateral (A) y vista frontal (B) del montaje del prototipo de dosificación en el proceso de extrusión reactiva (Fuente: elaboración propia, 2014)

La cinta transportadora Brabender se colocó justo después de los rodillos de enfriamiento Collin CR 72-T, de manera tal de estirar las láminas de PLA que se fueran obteniendo y darle continuidad al proceso. De esta manera se podían ir armando rollos de las películas que se fueran obteniendo, para preparar probetas a partir de estas y destinarlas luego a los ensayos reológicos. En la **Fig. 3.5** que se muestra a continuación, se puede observar el montaje de toda la línea de proceso mencionada en este apartado:



**Figura 3.5.** Vista frontal de la línea de proceso de extrusión reactiva (Fuente: elaboración propia, 2014)

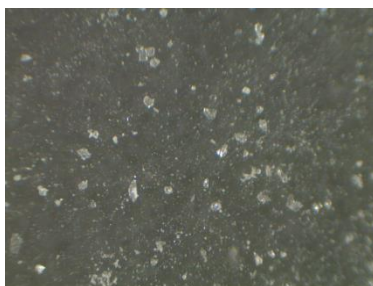
### 3.2.2. Preparación de Reactivos.

Al trabajar con poliésteres es importante su secado previo, ya que el exceso de agua puede traducirse en posibles degradaciones del material durante el proceso. Es por ello que en

un principio el PLA 4032-D debió secarse durante 4 h en el deshumidificador (piovan) que enviaba aire caliente a 80 °C. Este equipo poseía un punto de rocío de -40 °C, lo que aseguró el secado completo del material.

El Joncryl 4300-F viene de fabricación en una presentación de gránulos no uniformes con tamaños de partículas que van desde 0.5 a 1.5mm de espesor. Es por ello que fue necesario molerlo previamente hasta alcanzar un tamaño de partícula que se adecuara a las dimensiones de los pasos de los husillos del sistema de dosificación de polvos, ya que de lo contrario, estos se podían trancar y provocar daños en el motor del equipo. Para garantizar que el tamaño era el adecuado, se tamizó el polvo luego del proceso de molido y se colocó en un envase con tapa limpio y seco.

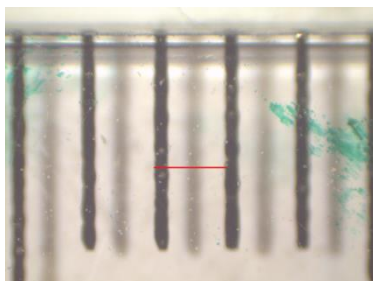
Si bien se determinó previamente mediante diversas pruebas que un diámetro de poro de 0.9 mm en el tamiz era suficiente para seleccionar los granos de Joncryl que se desplazaran adecuadamente a través de los pasos de los husillos sin llegar a obstaculizarlos y provocar el estancamiento del eje, se quiso tener una idea del tamaño de grano que predominó en el reactivo con el cual se trabajó. Es por ello, que se pesaron 50 muestras de 2 mg cada una, con una Balanza analítica marca COBOS, modelo de Precisión DK, y se les tomaron fotografías con una Lupa Microscópica Cartón con cámara digital para microscopia, modelo ProgRes CT3, de Jenoptik. A continuación, en la **Fig. 3.6**, se presenta una de las imágenes captadas de las muestras con la lupa:



**Figura 3.6.** Granos de Joncryl 4300-F presentes en una muestra a analizar para determinar el perfil de los diámetros de los mismos (Fuente: elaboración propia, 2014)

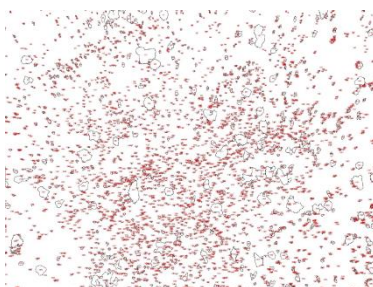
Para poder determinar los diámetros de los granos predominantes en el reactivo, se utilizó un programa de procesamiento de imágenes digitales de dominio público programado en Java llamado ImageJ. El mismo fue capaz de calcular áreas y diámetros de figuras presentes en una fotografía relacionándolos con los pixeles existentes en la misma. Para ello, el programa necesitó de una imagen de referencia que le indicara la relación entre los pixeles

presentes en la fotografía y su correspondencia con el sistema internacional de unidades. En ese sentido se captó una fotografía de un sistema de referencia con el mismo lente, igual dimensión y misma calidad de imagen que la empleada al tomar las fotografías que se deseaban analizar.



**Figura 3.7.** Sistema de Referencia para el programa ImageJ indicando la distancia de 1 mm (Fuente: elaboración propia, 2014)

Se cargaron las imágenes que se deseaban analizar y la del sistema de referencia al programa y se le indicó al mismo entre qué puntos de la fotografía correspondía la distancia de un milímetro. Al iniciar el análisis, automáticamente el programa arrojó imágenes como la siguiente que muestra el conteo de las áreas presentes en la fotografía:



**Figura 3.8.** Conteo de las áreas a analizar de una muestra en particular proporcionadas por el programa ImageJ (Fuente: elaboración propia, 2014)

El programa adicionalmente arrojó un listado de los valores de las áreas y diámetros presentes en las fotografías y cuyos datos se pueden transferir a Microsoft Excel para realizar distintas evaluaciones. En Excel, se pudieron contar las veces que se repetían los valores, promediarlos y graficarlos, para obtener el perfil que se muestra en la **Fig. 3.9**, donde se pueden observar los distintos tamaños de granos que predominaron en las muestras que se analizaron:



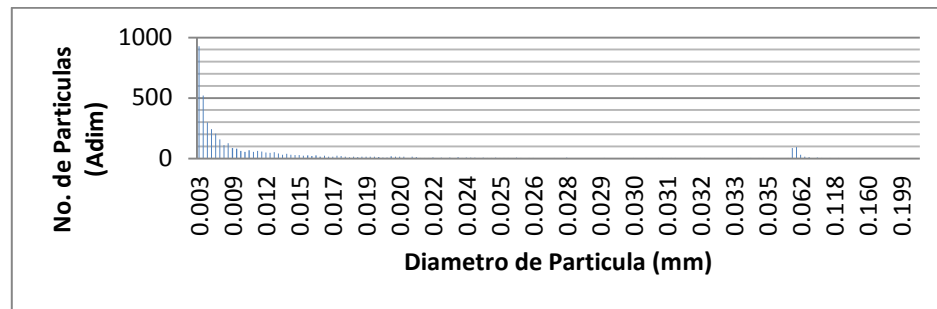


Figura 3.9. Distribución de diámetros de granos en las muestras analizadas de Joncryl 4300-F.

Como se pudo apreciar en el grafico anterior, el tamaño de diámetro de grano que predominó en el Joncryl molido, estuvo en el orden de 0.003 mm.

### 3.2.3. Calibración del regulador del Piovan y Puesta a Punto de la Extrusora.

Una vez preparados los materiales, se buscó la curva de calibración del regulador de dosificación del PLA que se encuentra conectado a la salida de la Tolva del Deshumidificador Piovan. Para ello se hicieron cambios de los rpm del motor del regulador y se midió el flujo másico correspondiente a cada rpm. Finalmente se trazó la curva de mejor ajuste para los puntos obtenidos. A continuación se muestra la curva de calibración conseguida:

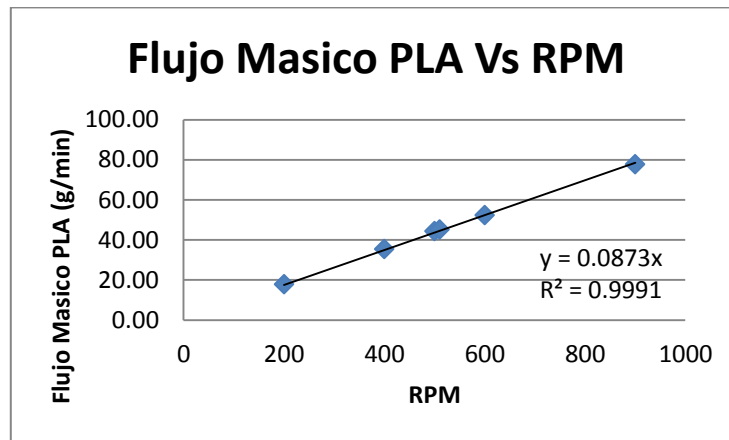


Figura 3.10. Curva de calibración del Piovan.

Se tomó una velocidad angular de 480 rpm para la dosificación del PLA, ya que este valor fue utilizado en investigaciones previas y nos permitió realizar comparaciones entre los resultados obtenidos en las mismas y los alcanzados en el presente estudio. A continuación se reporta el flujo másico de dosificación correspondiente a la velocidad angular que se empleó:



**Tabla 3.5.** Condiciones de dosificación del Piovan <sup>(Cailloux y otros, 2013)</sup>.

<b>RPM</b>	480
<b>Flujo Másico PLA (g/min)</b>	41.90

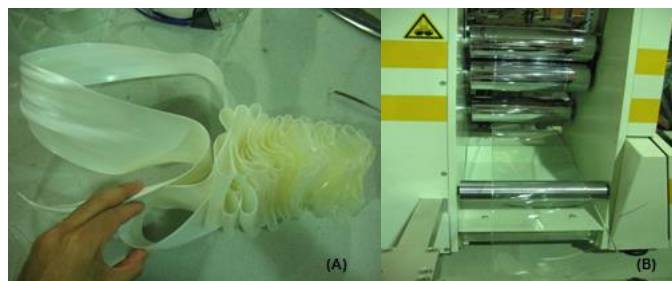
Se colocó seguidamente una velocidad angular de 3.750 rpm para la cinta que transportaba la lámina a la salida de la extrusora.

Luego se fijaron las condiciones de operación de la Extrusora Doble Husillo. Las mismas fueron tomadas de publicaciones científicas realizadas con anterioridad con fines comparativos. La máquina operó a una velocidad de giro de los husillos de 55 rpm con un perfil de temperatura bien definido como se muestra a continuación:

**Tabla 3.6.** Perfil de temperatura a lo largo de la Extrusora <sup>(Cailloux y otros, 2013)</sup>.

<b>Zona</b>	1	2	3	4	5	6	7
	(Tolva)						(Boquilla)
<b>T (°C)</b>	45	115	160	165	170	175	180

Al alcanzar las condiciones de operación, se purgó la extrusora con PLA puro. Esto se hizo para extraer los residuos de otros compuestos que podían existir dentro del equipo y para rellenar la maquina con el material. La purga culminó cuando la lámina obtenida a la salida de la extrusora era totalmente transparente.



**Figura 3.11.** Lámina de PLA con impurezas (A) y Lámina de PLA libre de impurezas (B) <sup>(Fuente: elaboración propia, 2014)</sup>.

Se buscó colocar el espesor de 1 mm a la lámina de PLA. Se trabajó con este valor porque el fabricante del reómetro dinámico oscilatorio recomendaba que para realizar ensayos válidos de reología, la distancia entre los platos del reómetro tenía que estar comprendida entre  $0.7\text{mm} \leq D \leq 1.5 \text{ mm}$ .

El espesor se controló con la velocidad de giro de las calandrias y se fue midiendo con la ayuda de un micrómetro. La relación entre el espesor de la lámina y la velocidad de giro de los rodillos era inversamente proporcional. A mayor velocidad, el espesor de la lámina disminuía ya que el plástico era estirado, mientras que con una menor velocidad se

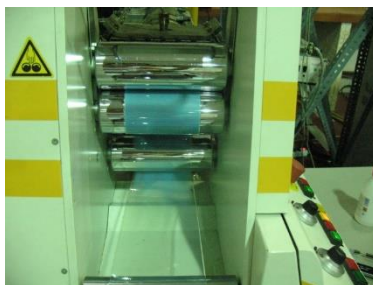
producía un espesor mayor en la misma. La velocidad de giro de los rodillos que se utilizó durante el proceso fue 1.5 rpm (atemperados a 50 °C).



**Figura 3.12.** Medición del espesor de la lámina de PLA con la utilización de un micrómetro (Fuente: elaboración propia, 2014)

Luego de obtener el espesor deseado, se aplicó vacío con la bomba para extraer los vapores de escape de la extrusora y condensarlos en el balón que se encontraba sumergido en la trampa de hielo. Se abrió la bombona de nitrógeno conectada a la boquilla de entrada a la extrusora y se reguló la presión a 2 bar. Esto se hizo para desplazar el aire contenido dentro del equipo y mantener un ambiente inerte durante el proceso.

Se midió el tiempo de residencia del material dentro del equipo agregando de 3 a 4 pellets de un pigmento azul concentrado. Aproximadamente se esperó 2 m de lámina para observar la coloración azulada a la salida de la máquina. El tiempo de residencia del material dentro del equipo que se midió es de 4 minutos con 20 segundos.

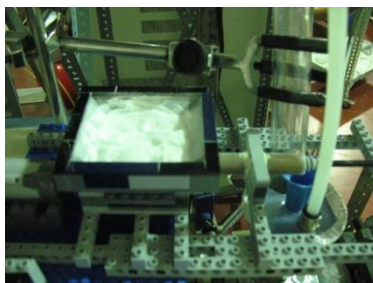


**Figura 3.13.** Coloración proporcionada a la lámina por los pellets del pigmento azul concentrado (Fuente: elaboración propia, 2014)

Se extruyeron 20 metros de lámina para tener un PLA base que sirviera para realizar comparaciones sobre las posibles modificaciones alcanzadas durante el proceso luego de agregar el agente reactivo. A continuación se tuvo entonces la línea continua de extrusión para comenzar a adicionar el extensor de cadena.

#### **3.2.4. Puesta a punto del Dosificador de Polvos y Extrusión Reactiva.**

Se colocaron 50 g de Joncryl 4300-F en la tolva del dosificador de polvos y se fijaron 6V en el regulador de voltaje con la primera velocidad del control remoto (19.11 rpm).

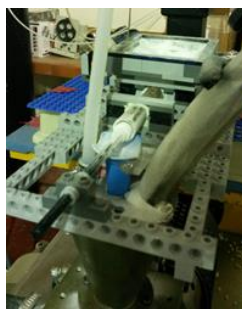


**Figura 3.14.** Tolva del Dosificador de polvos con agente reactivo Joncryl 4300-F (Fuente: elaboración propia, 2014)

Se encendió el dosificador y se tomaron mediciones del flujo másico hasta observar que el mismo se estabilizó y se mantuvo constante en un valor nominal de 0.23 g/min (0.5% p/p). Aproximadamente se esperaron 5 min para que el sistema se estabilizara. Ya fijado el flujo másico requerido, se comenzó a alimentar la extrusora con el agente reactivo para comenzar el proceso de reacción.

Una vez iniciado este proceso, se tomó cada 5 minutos la lectura de la presión de salida de la extrusora, la temperatura de bulbo y la intensidad de corriente de la misma. En la lámina extruida se colocaron marcas con los tiempos en que se tomaban las lecturas, para tener conocimiento de cuales puntos en la misma correspondían a los valores leídos.

Como se observaron algunas pérdidas de agente reactivo a la entrada de la extrusora, asociadas a corrientes internas propias del proceso, se colocó la segunda velocidad de dosificación del control remoto a los 90 minutos, con el fin de obtener otro grado de modificación en el polímero y realizar más comparaciones. Esta segunda velocidad (30.08 rpm), proporcionaría una dosificación nominal de 0.33 g/min de agente reactivo. Se tomaron igualmente cada 5 minutos las lecturas de la presión de salida de la extrusora, temperatura de bulbo e intensidad de corriente, realizando las marcas con los tiempos correspondientes en la lámina obtenida.



**Figura 3.15.** Pérdidas del agente reactivo Joncryl 4300-F observadas durante el proceso (Fuente: elaboración propia, 2014)

Se procesaron entonces 3 películas diferentes de PLA (1 pura y 2 modificadas con distintas velocidades de dosificación) por un tiempo total de 155 minutos aproximadamente (2 horas con 35 minutos).

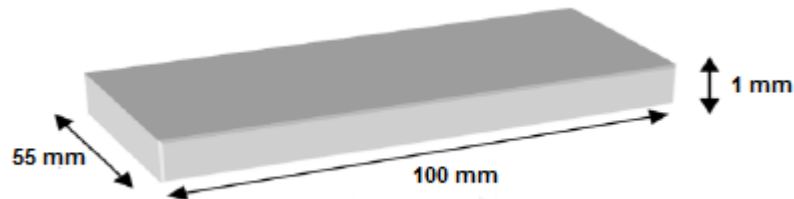


**Figura 3.16.** Láminas de PLA obtenidas durante el proceso de extrusión reactiva (una pura y dos modificadas estructuralmente) (Fuente: elaboración propia, 2014)

Al finalizar el proceso de extrusión reactiva, se purgó la máquina con Poliestireno. Se utilizó este compuesto para evitar que los residuos de Joncryn que pudieron haber quedado dentro del equipo siguieran reaccionando con el PLA.

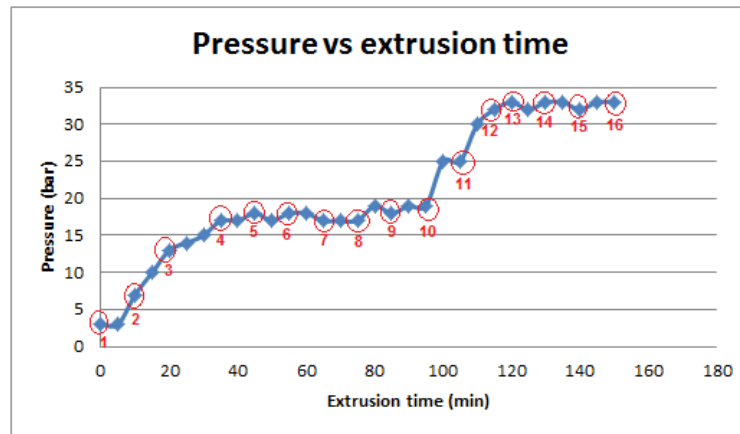
### 3.2.5. Preparación de las Probetas para el Estudio Reológico.

Para la preparación de las probetas que se utilizaron en el análisis reológico, se hicieron 16 cortes rectangulares con una dimensión de 100 x 55 mm (**Figura 3.17**), en la mitad de las láminas procesadas, y que se distribuyeron de la siguiente manera: uno de ellos, a la lámina de PLA puro, los siguientes 8 cortes se realizaron en distintos puntos de la lámina obtenida a partir de la primera velocidad de dosificación y, por último, los 7 cortes restantes, se efectuaron a la lámina correspondiente a la segunda velocidad de dosificación empleada.



**Figura 3.17.** Dimensión de los cortes rectangulares hechos a las Láminas de PLA.

Para seleccionar las zonas de las láminas a las que se le realizaron los cortes, se trazó el gráfico Presión Vs Tiempo de Extrusión, y se escogieron puntos de manera aleatoria, tanto en los intervalos en los que la presión aumentó con el transcurso del tiempo de extrusión, así como también en aquellas zonas donde la misma permaneció relativamente constante (**Figura 3.18**).



**Figura 3.18.** Puntos del Grafico Presión Vs Tiempo de Extrusión que fueron seleccionados para realizar los cortes rectangulares.

A cada corte, se le colocó, además, una nomenclatura y un número de identificación en concordancia con su tiempo de extrusión como se muestra en la **tabla 3.7**:

**Tabla 3.7.** Nomenclatura, número de identificación y tiempo de extrusión de los cortes realizados.

Corte	Nomenclatura	No. de Identificación	Tiempo de Extrusión (min)
1	PLA 4032-D	0	0
2	PLA-1	1	10
3	PLA-2	2	20
4	PLA-3	3	35
5	PLA-4	4	45
6	PLA-5	5	55
7	PLA-6	6	65
8	PLA-7	7	75
9	PLA-8	8	85
10	PLA-9	9	95
11	PLA-10	10	105
12	PLA-11	11	115
13	PLA-12	12	120
14	PLA-13	13	130
15	PLA-14	14	140
16	PLA-15	15	150

Las muestras cortadas de forma rectangular tuvieron que hacerse cristalizar (aumentar su porcentaje de cristalinidad). El PLA tiene baja velocidad de cristalización, y al extruir, el tiempo en el que el material circula, desde la boquilla de la maquina hasta la calandra, es muy corto como para que se formaran cristales en el mismo.

La calandra sometió el material a cierta orientación que favoreció a la aparición de tensiones internas, y como posteriormente, este tenía que secarse a una temperatura muy

cercana a su  $T_g$  ( $55^{\circ}\text{C}$ ), para quitar el exceso de humedad, se podía generar un doblez en las probetas y que las mismas no se pudieran utilizar luego en los ensayos reológicos.

Para promover la formación de cristales se utilizó la prensa IQAP-LAP, modelo PL-15. Las placas de la misma se pusieron en contacto, bajando el nivel de la placa superior, y se precalentaron a una temperatura de  $105^{\circ}\text{C}$  durante 15 minutos. Luego se introdujeron las muestras entre las placas de la prensa, moldeándolas por compresión, a la misma temperatura durante 10 minutos.

Después de sacar las muestras rectangulares de la prensa, se cortaron y sacaron 3 probetas de forma circular de cada una de ellas, con un diámetro de 25 mm, ya que esta era la geometría y dimensión de los platos del reómetro (se recomienda cortarlas justo después de sacarlas de la prensa puesto que el plástico se encuentra más maleable, y al picarlo de forma circular, no se forman fisuras o grietas en el material).



**Figura 3.19.** Dimensión y geometría de las Probetas para los ensayos reológicos.

Estas probetas se colocaron en un desecador durante un día, con una temperatura de  $55^{\circ}\text{C}$  y aplicando vacío, para quitar el exceso de humedad y evitar su degradación. Cada una de ellas se tuvo que dejar siempre dentro del desecador y sacarse únicamente en el momento en que se fuera a realizar el ensayo reológico con la misma.

### 3.2.6. Ensayos de Reología.

Para llevar a cabo el estudio de reología, se empleó el Reómetro Dinámico Oscilatorio, o Reómetro Cilíndrico, modelo AR-G2. Este equipo, proporciona al material un flujo rotacional en el espacio entre los cilindros concéntricos. Uno de ellos está fijo y el otro móvil, pudiendo girar a distintas velocidades. En la **Fig. 3.20** se presenta un esquema del reómetro que se empleó:

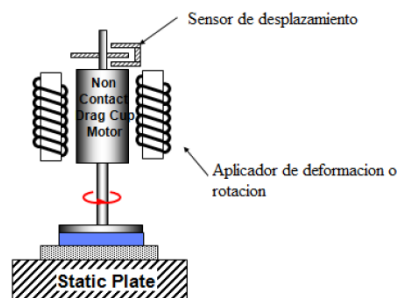


Figura 3.20. Esquema del Reómetro Dinámico Oscilatorio empleado (Espejo y Santana, 2011).

### 3.2.7. Calibración y Puesta a punto del Reómetro Dinámico Oscilatorio.

En primer lugar se debió encender el compresor del equipo y abrir la llave de paso de aire comprimido que va al reómetro (es sumamente importante realizar esto antes de encender el motor del reómetro ya que de lo contrario se podrían ocasionar daños irreparables en el mismo). Seguidamente se debió encender el deshumidificador y el aire acondicionado del laboratorio de reología para generar condiciones ambientales adecuadas en el lugar, que permitieran realizar ensayos válidos. Se procedió luego de esto, a encender el computador y abrir el software “Trios”, de la compañía TA Instruments. Este último, permitió realizar distintas evaluaciones y graficar las curvas reológicas que necesitábamos en cuestión de minutos. Finalmente, se enchufó y se le dio marcha al reómetro, así como también, se abrió la llave de paso del sistema de alimentación de nitrógeno del mismo, fijando una presión de 5 bar (el flujo de nitrógeno sirve para minimizar la oxidación y para mantener un ambiente seco dentro del reómetro).

Posteriormente a esto, se procedió a calibrar los tres parámetros del reómetro: Inercia, Fricción y el espaciado entre los platos.

- Inercia: El equipo hizo girar el plato superior a altas velocidades, lo soltó y realizó la medición de la inercia, arrojando un valor de  $19.5886 \mu\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{S}^2$ .
- Fricción: El equipo calibró la fricción del plato con respecto al sistema que lo hace girar, obteniendo un valor de  $0.405167 \mu\text{N}\cdot\text{m}/(\text{rad}/\text{S})$ .
- Espaciado: El equipo hizo bajar el plato superior hasta tocar el plato inferior (este último no tiene movimiento) y automáticamente fijó este punto como cota “cero”.

Todo este procedimiento de calibración y puesta a punto tuvo que hacerse como se indicó, sin saltarse ninguno de los pasos, para evitar fallas graves en el reómetro, ya que es un equipo sumamente delicado.

**3.2.8. Curvas Reológicas Maestras (Barrido de Frecuencia y Barrido del tiempo).**

En el presente apartado se describirá inicialmente el comportamiento de las principales curvas reológicas maestras, obtenidas a través de la técnica de reología dinámica oscilatoria. Se comentaran aspectos importantes de reología y su relación con esta técnica, para facilitar la interpretación de las curvas conseguidas.

La reología implica el estudio de los principios físicos que regulan el movimiento de los fluidos, relacionando el esfuerzo y la deformación propia de cada material. En el estado fundido, el comportamiento de los polímeros está gobernado por <sup>(Espejo y Santana, 2011)</sup>:

- Baja densidad.
- Baja conductividad térmica (en el orden de  $k=0.1 \text{ W/m.K}$ ).
- Altas viscosidades ( $\eta=10^2\text{-}10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ).

La ley de Newton describe el comportamiento fluido ideal utilizando una ecuación constitutiva en la cual esfuerzo y velocidad de deformación están relacionados a través de una constante de proporcionalidad; la viscosidad.

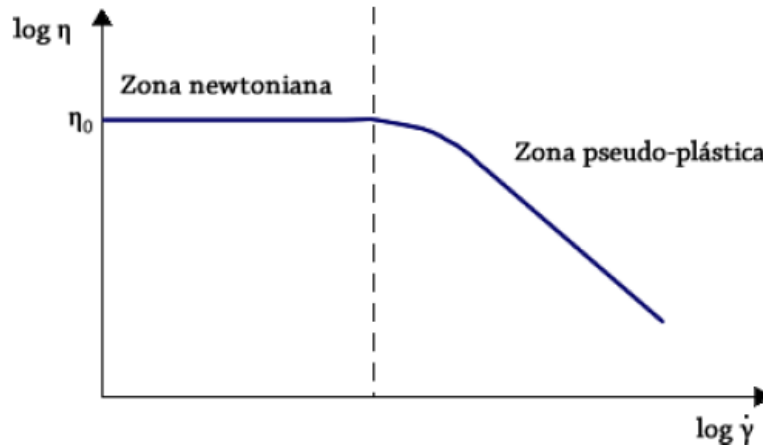
La viscosidad es la propiedad más importante en el flujo, ya que representa la resistencia del material a fluir. Sin embargo no todos los fluidos se comportan de forma newtoniana, la mayoría de los materiales con los que se suele trabajar, incluso el PLA, obedecen a esta ley para un rango limitado de esfuerzos.

**Tabla 3.8.** Abanico reológico de ecuaciones que relacionan el esfuerzo aplicado con la deformación para diferentes situaciones de flujo <sup>(Rojas y otros, 2012)</sup>.

Ecuación de Estado		
Mecánica Racional	Sólido euclidiano (perfecto)	$\gamma = 0$
<b>REOLOGIA</b>	Sólido elástico de Hooke (lineal)	$\tau = G \gamma$
	Sólido elástico no lineal	$\tau = G(\gamma) \gamma$
	Medios reológicamente complejos (viscoelásticos, tixotrópicos, etc.)	$\tau = \tau(\dot{\gamma}, \gamma, t, \dots)$
	Fluido viscoso no lineal, no Newtoniano	$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}$
	Hidrodinámica	Fluido viscoso lineal, Newtoniano
Aerodinámica	Fluido de Pascal (perfecto)	$\tau = 0$



Más allá de este limitado rango, el material tiene un comportamiento no-lineal como lo observamos en la **Fig. 3.21**. La viscosidad de tales materiales no es constante, aun cuando la temperatura lo es, sino que es función de la velocidad de deformación  $\frac{dy}{dt} = \dot{\gamma}$ .



**Figura 3.21.** Comportamiento newtoniano y pseudo-plástico de un polímero. (Espejo y Santana, 2011).

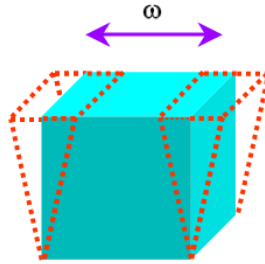
Un material puede presentar distintas respuestas a la hora de someterse a cierta velocidad de deformación como las que se muestran a continuación (Rojas y otros, 2012):

- Material perfectamente elástico: la energía suministrada es almacenada en su totalidad por el material y devuelta en cuanto cesa el esfuerzo.
- Líquido puramente viscoso: La energía aportada es disipada por el material en forma de calor cuando adquiere una velocidad de deformación.
- Material visco-elástico (plásticos): Tienen un comportamiento intermedio entre el elástico y el viscoso. Disipan parte de la energía mecánica que se le suministra y devuelven parte de ella (se calientan o se deforman permanentemente).

Por otro lado, las medidas mecánicas dinámicas u oscilatorias están cobrando un interés creciente debido a que permiten caracterizar las propiedades viscosas y elásticas de materiales, como en el caso de los polímeros. Un experimento oscilatorio consiste en someter un fluido a una deformación sinusoidal que varía con el tiempo. Una deformación sinusoidal puede expresarse en forma matemática como (Rojas y otros, 2012):

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (I)$$

Donde  $\gamma_0$  es la amplitud de la onda de deformación y  $\omega$  es la frecuencia de oscilación.

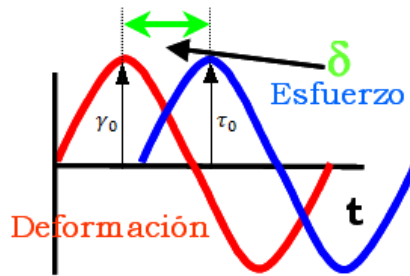


**Figura 3.22.** Deformación oscilatoria aplicada a un cuerpo. (Espejo y Santana, 2011).

Mientras que el esfuerzo resultante a la deformación varía con la misma frecuencia ( $\omega$ ), pero presentando un desfase  $\delta$  con respecto a la deformación (Rojas y otros, 2012):

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (II)$$

Las ecuaciones para  $\gamma$  y  $\tau$ , en estos casos, se han representado en la **Fig. 3.23**:



**Figura 3.23.** Deformación oscilatoria y respuesta del esfuerzo, mostrando el ángulo de fase entre estímulo y respuesta (Rojas y otros, 2012).

Teniendo en cuenta las ecuaciones que describen el comportamiento de la deformación y el esfuerzo de cizalla, es posible desarrollar la ecuación constitutiva hasta llegar a la expresión (Rojas y otros, 2012):

$$\tau = \gamma_0(G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)) \quad (III)$$

La señal en fase,  $G'(\omega)$ , se denomina el módulo de almacenamiento (elástico), y es una medida de la energía absorbida por el polímero, o almacenada elásticamente (Pa), y que devuelve durante cada ciclo de deformación sinusoidal (Gunasekaran y Ak, 2000). Puede calcularse mediante la siguiente expresión (Rojas y otros, 2012):

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (IV)$$

La señal fuera de fase,  $G''$ , o módulo de pérdida (o módulo viscoso), es una medida de la energía que absorbe el polímero (Pa) pero es disipada en forma de calor por cada ciclo de deformación sinusoidal (Gunasekaran y Ak, 2000), y se expresa como (Rojas y otros, 2012):

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (V)$$

Con las ecuaciones anteriores se puede definir la tangente de pérdidas ( $\tan(\delta)$ ) (Rojas y otros, 2012):

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (VI)$$

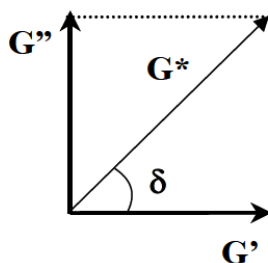
donde  $\delta$  representa el desfase existente entre el esfuerzo y la deformación, siendo un parámetro indicativo de la relación entre la energía disipada y la almacenada por el material, así como de la viscoelasticidad del mismo (Rojas y otros, 2012):

- Si es un material elástico, el esfuerzo y la deformación están en fase y  $\delta \approx 0^\circ$ .
- Si el material es viscoso, entonces el esfuerzo y la deformación están en desfase y  $\delta \approx 90^\circ$ .
- Si es un material viscoelástico,  $\delta$  tendrá valores entre 0 y  $90^\circ$ .

Este tipo de comportamiento puede ser descrito mediante números complejos; en tal sentido, el esfuerzo puede descomponerse en sus dos componentes, tanto la componente en fase como la componente fuera de fase (Rojas y otros, 2012):

$$G^* = G' + iG'' \quad (VII)$$

donde  $G^*$  recibe el nombre de módulo complejo o dinámico, el cual es el módulo del vector obtenido como suma de las contribuciones de los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ).



**Figura 3.24.** Representación del módulo complejo como combinación de dos vectores, que son los módulos elástico y viscoso. (Espejo y Santana, 2011)

Su magnitud se puede calcular a través de la expresión (Rojas y otros, 2012):

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \text{ (VIII)}$$

Por otra parte también puede definirse una viscosidad compleja  $\eta^*(\omega)$ , donde (Rojas y otros, 2012).

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = \frac{G''}{\omega} - i \frac{G'}{\omega} \text{ (IX)}$$

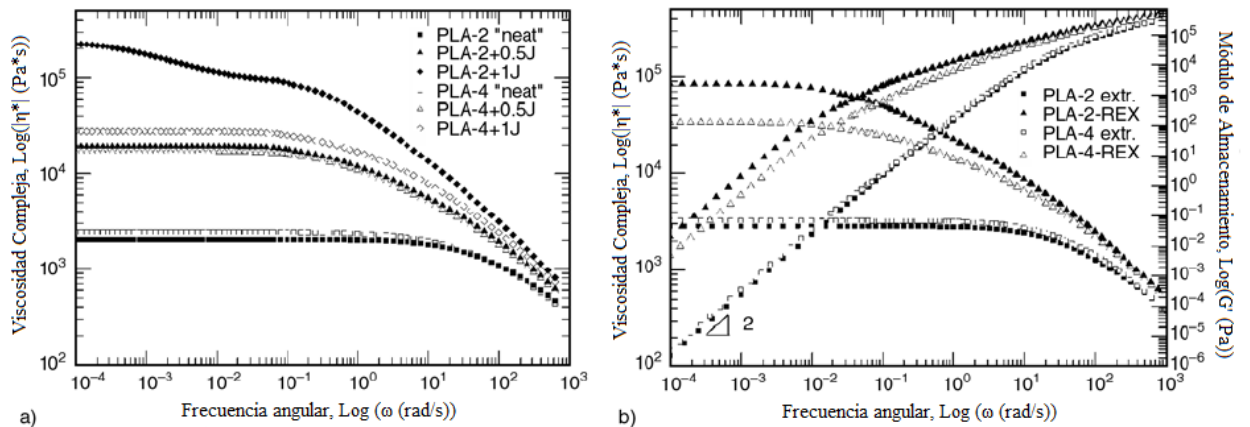
siendo  $\eta'$  la viscosidad dinámica y  $\eta''$  la componente elástica de  $\eta^*$ .

Este tipo de experimentos es quizás el más empleado, ya que puede ser aplicado en una amplia gama de campos, dependiendo de la modalidad del ensayo utilizado. Con el objetivo de interpretar los datos de análisis de reología oscilatoria, tuvo que utilizarse el modelo de Cox-Merx. Este modelo, o mejor dicho, la transformación de Cox-Merz, trata de una relación empírica que ha demostrado ser de gran utilidad en reología. Mediante esta se observó que para muchos sistemas poliméricos lineales o poco ramificados, existe una correspondencia entre la viscosidad en cizalla del estado de equilibrio,  $\eta(\dot{\gamma})$  (registrada en velocidad de cizalla), y la magnitud de la viscosidad compleja  $\eta^*(\omega)$  (registrada en frecuencia angular), como se muestra en la **Ec. (VIII)** (Espejo y Santana, 2011).

$$|\eta(\dot{\gamma})|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} = |\eta^*(\omega)|_{\omega \rightarrow 0} \text{ (X)}$$

Los barridos de frecuencia mediante la utilización de un reómetro dinámico oscilatorio, se hacen a amplitud y temperatura constantes. Se usan principalmente para obtener información sobre la viscosidad de cizalla nula, observar el comportamiento de la elasticidad (deformación reversible), el comportamiento del peso molecular promedio de polímeros fundidos, la fuerza de gel y propiedades de los módulos a altas y bajas frecuencias (tiempos cortos y largos) (Rojas y otros, 2012).

Las curvas reológicas maestras para la viscosidad compleja ( $\eta^*(\omega)$ ) y el módulo de almacenamiento ( $G'(\omega)$ ), obtenidas mediante barridos de frecuencia presentan comportamientos como los mostrados en la figura a continuación:



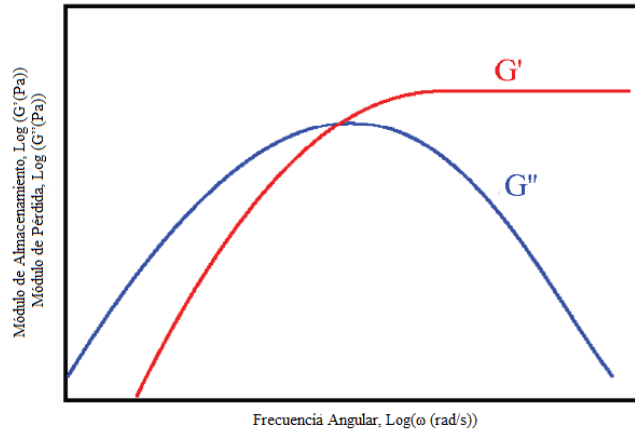
**Figura 3.25.** Curvas Reológicas Maestras obtenidas a 180°C, para muestras preparadas por un mezclador interno (a) y un proceso de extrusión reactiva con calendrado simultáneo (b) (Cailloux y otros, 2013).

Las curvas de viscosidad compleja ( $\eta^*(\omega)$ ), presentan una tendencia creciente a medida que disminuye la frecuencia angular. En las mismas se pueden apreciar las dos regiones características que exhibe un polímero: la primera, de derecha a izquierda, que se conoce como el régimen pseudo-plástico, y es donde el material exhibe características visco-elásticas (comportamiento elástico y viscoso a la vez), y la segunda, cuando la viscosidad alcanza un plato en el que permanece constante, independientemente de la frecuencia, conocida como región terminal o newtoniana. En este plato, el polímero tiene un comportamiento totalmente viscoso (Cailloux y otros, 2013).

La curva del módulo de almacenamiento ( $G'$ ), por el contrario, presenta una tendencia decreciente desde altas a bajas frecuencias. De derecha a izquierda, la curva decaerá con pendientes diferentes hasta que alcanza un valor de frecuencia angular en el que empieza a disminuir sus valores con una pendiente igual a 2. Es este punto el que divide el régimen newtoniano del régimen pseudo-plástico del polímero (Dealy y Larson, 2006).

El módulo de pérdida ( $G''$ ) presenta una tendencia similar a la del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) en este tipo de ensayos (ambas curvas decaen desde altas a bajas frecuencias). Sin embargo, a diferencia de  $G'$ , en las curvas de  $G''$ , el punto que divide el régimen newtoniano del régimen pseudo-plástico, se logra percibir cuando la disminución de los valores del módulo de pérdida se generan con una pendiente igual a 1 (Dealy y Larson, 2006).

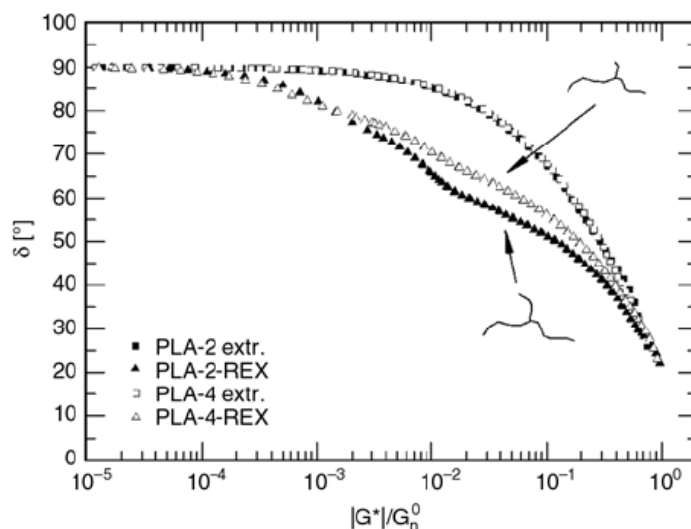
Cuando se trazan tanto  $G'$  como  $G''$  en un mismo gráfico durante un barrido de frecuencia, se puede observar el siguiente comportamiento:



**Figura 3.26.** Respuesta de  $G'$  y  $G''$  de un material polimérico sometido a un ensayo oscilatorio (Rojas y otros, 2012)

Como podemos observar en la **Fig. 3.26**, a bajas frecuencias,  $G''$  es mayor que  $G'$ , lo que implica que el comportamiento viscoso del material predomina sobre el comportamiento elástico del mismo es decir, el material fluye con mayor facilidad. Todos los materiales, incluso los sólidos, exhiben esta zona, pero en algunos casos la frecuencia necesaria para ponerla de manifiesto es tan pequeña que la mayoría de los instrumentos de medida no pueden determinarla. Al aumentar la frecuencia esta tendencia se invierte, y cuando  $G'$  es mayor que  $G''$ , el comportamiento elástico del material es el que predomina (Kim y otros, 2005). El inverso de la frecuencia en la cual  $G'$  y  $G''$  se intersectan, da lugar al tiempo característico o tiempo de relajación del material. Indica el tiempo que tardan las cadenas poliméricas en volver a su estado inicial luego de aplicársele un esfuerzo sinusoidal (Rai y otros, 2007) (Chen y otros, 2010).

Cuando se trazan en un mismo gráfico, curvas del módulo complejo ( $G^*$ ), que es una medida de la resistencia general del material a la deformación, contra el ángulo de fase ( $\delta$ ), o magnitud de la variación entre la onda de entrada (esfuerzo aplicado) y la onda de salida (respuesta de la deformación alcanzada en el material), se obtiene el gráfico característico de Van Gurp-Palmen:



**Figura 3.27.** Gráfico de Van Gorp-Palmen de muestras de PLA lineal y ramificadas obtenidas a través de extrusión reactiva (Cailloux y otros, 2013).

Trinkle y Friedrich (2000), encontraron que al trazar este gráfico, existía un único tipo de curva suave que era típica para muestras lineales y que esta se caracterizaba por un mínimo y un punto de inflexión, mientras que para polímeros ramificados, la curva exhibía una protuberancia adicional a diferencia de las curvas de muestras lineales. Una mayor pronunciación de esta protuberancia les indicó un mayor grado de modificación estructural. Entre 0 y 90° se observará, en el gráfico de Van Gorp-Palmen, el régimen pseudo-plástico del polímero (con su correspondiente comportamiento visco-elástico), y al alcanzar el plato de 90°, el régimen newtoniano (comportamiento viscoso). Es por ello que indicaron que este gráfico era una forma más clara para mostrar la correlación entre los datos reológicos y las características de las ramificaciones largas de cadenas, independientemente del polímero (es más sensible a la topología del material, y no depende ni de la frecuencia angular o amplitud de oscilación, ni de la temperatura, ni del tiempo de relajación, ni de la tacticidad del material). Además, de sus observaciones hechas a muestras modificadas del polietileno-propileno (PEP) ramificado tipo estrella, concluyeron que es completamente característico este tipo de ramificación con la forma de la curva obtenida (con protuberancia).

Los barridos de tiempo se hacen cuando es necesario observar el comportamiento de las propiedades de un material debido a la estructura interna que presentan y que tal vez lo conviertan en un material que no es químicamente estable en el tiempo. Se realizan a frecuencia, amplitud y temperatura constantes. Se usa en: tixotropía (dependencia del

tiempo), estudios de curado, estabilidad contra la degradación térmica y evaporación o secado de solventes (Rojas y otros, 2012).

Para realizar los ensayos y el trazado de las curvas correspondientes, en primer lugar, se tuvo que colocar los parámetros adecuados de acuerdo al ensayo en cuestión que se deseaba realizar (barridos de frecuencia y barridos del tiempo). Estos parámetros fueron tomados de publicaciones científicas hechas con anterioridad. Luego de esto, se detallará la manera en que se cargaron las muestras en el reómetro y la limpieza de sus platos, procedimientos que fueron los mismos, tanto para los barridos de frecuencia como los barridos del tiempo.

Los parámetros para los Barridos de Frecuencia (Frequency Sweep) que se colocaron fueron los siguientes (Espejo y Santana, 2011) (Cailloux y otros, 2013):

- Temperatura: 180 °C.
- Porcentaje de Deformación: 0.2%.
- Intervalo de Frecuencia: 100 a 0.01 Hz.
- Puntos por década: 10.

Del mismo modo, para los Barridos del Tiempo (Time Sweep), se muestran a continuación los parámetros que fueron utilizados (Espejo y Santana, 2011) (Cailloux y otros, 2013):

- Tiempo: 15 min.
- Frecuencia: 1 Hz.
- Temperatura: 180 °C.
- Porcentaje de Deformación: 0.2%.
- Torque: 60.0  $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ .

Se fijó una  $T=180^{\circ}\text{C}$  para que el material se fundiera totalmente, sin llegar a alcanzar una temperatura en la cual podría ocurrir cierta degradación en el mismo (menos de  $210^{\circ}\text{C}$ ). (Espejo y Santana, 2011) (Cailloux y otros, 2013).

Para el barrido de frecuencia, se hicieron variaciones desde la más alta hasta la más baja (de 100 Hz a 0.01 Hz), con un tiempo de ensayo aproximado de 30 min. Se hizo de esta manera, para que se graficaran más puntos y se alcanzara el plato newtoneano, antes de que se iniciara la degradación del material por estar tanto tiempo expuesto a una temperatura elevada. Si se comenzara a hacer barridos desde la menor frecuencia, el tiempo que tardaría



el plato superior del reómetro en dar una rotación completa, sería mayor, por lo que el polímero estaría más tiempo expuesto a una alta temperatura cuando se estén graficando los primeros puntos, y los resultados del ensayo, serían acorde a un material degradado y no el que se deseaba evaluar. (Espejo y Santana, 2011) (Cailloux y otros, 2013).

Se usó una deformación de 0.2% para entrar en el rango de viscoelasticidad lineal del polímero. Si la deformación es pequeña, los movimientos moleculares no están nunca lejos del equilibrio. Entonces, la respuesta mecánica es solamente un reflejo de procesos dinámicos a nivel molecular los cuales siempre se están produciendo (Espejo y Santana, 2011) (Cailloux y otros, 2013).

### **3.2.9. Carga de Probetas en el Reómetro.**

Lo primero que se hizo fue fijar el nombre del ensayo. Posteriormente, se colocó la temperatura de 180 °C en la casilla “Environmental” y un espaciado entre los platos (“Gap”) de 5000 µm. Una vez se alcanzó la temperatura, se colocó la probeta centrada en el plato inferior del reómetro y se disminuyó el espaciado a 1000 µm (1 mm). Cuando se alcanzó esta última distancia entre los platos, se bloqueó el seguro y se limpió el residuo del material que quedó en los alrededores de los mismos. Seguidamente se cerró la tapa de nitrógeno y se colocó un espaciado de 970 µm. Por último, una vez alcanzado el espaciado, se le dio inicio al ensayo.

### **3.2.10. Prueba con Antioxidante Secundario (TNPP).**

Para realizar la prueba con el antioxidante secundario (TNPP), se colocaron algunas gotas del mismo encima de una muestra de PLA 4032-D y se cargó la probeta al reómetro con el procedimiento del apartado 3.2.9. Esto nos permitió obtener los barridos de frecuencia pertinentes y observar su eficacia en contrarrestar la degradación durante los ensayos de reología.

### **3.2.11. Limpieza y desmontaje de platos del Reómetro.**

Para limpiar, se subió el espaciado al máximo y con una espátula se arrancó los residuos del plato inferior. Seguidamente se quitó la tapa de nitrógeno, se desmontó el plato superior y se limpió con la utilización de un cepillo. Se volvió a colocar el plato superior en su lugar y se colocó nuevamente la tapa de nitrógeno. Finalmente, se procedió a limpiar bien el plato inferior con el cepillo. (Mientras esto último ocurre, lo recomendable es volver a fijar una temperatura de 180 °C en la casilla de “Environmental”, para que los platos empiecen a

calentarse con tiempo y tengan la temperatura adecuada a la hora de cargar la siguiente muestra que se desea ensayar) Luego de esto, el equipo está preparado para cargar probetas como se indicó en el punto anterior **(3.2.9)**.

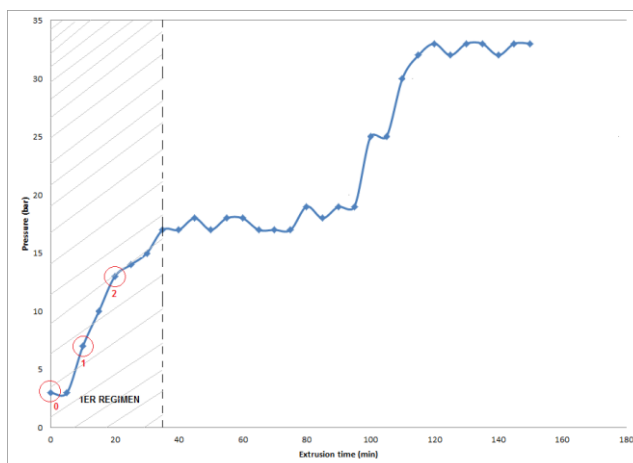
Al finalizar todos los ensayos, se tuvo que realizar nuevamente la limpieza del equipo como se indicó en este apartado, y luego, para apagar el reómetro, se tuvo que seguir los pasos, en sentido inverso, indicados en el punto **3.2.7.** de **“Calibración y Puesta a punto del Reómetro Dinámico Oscilatorio”**.

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos así como su discusión, luego de ejecutar el procedimiento experimental descrito en el apartado anterior.

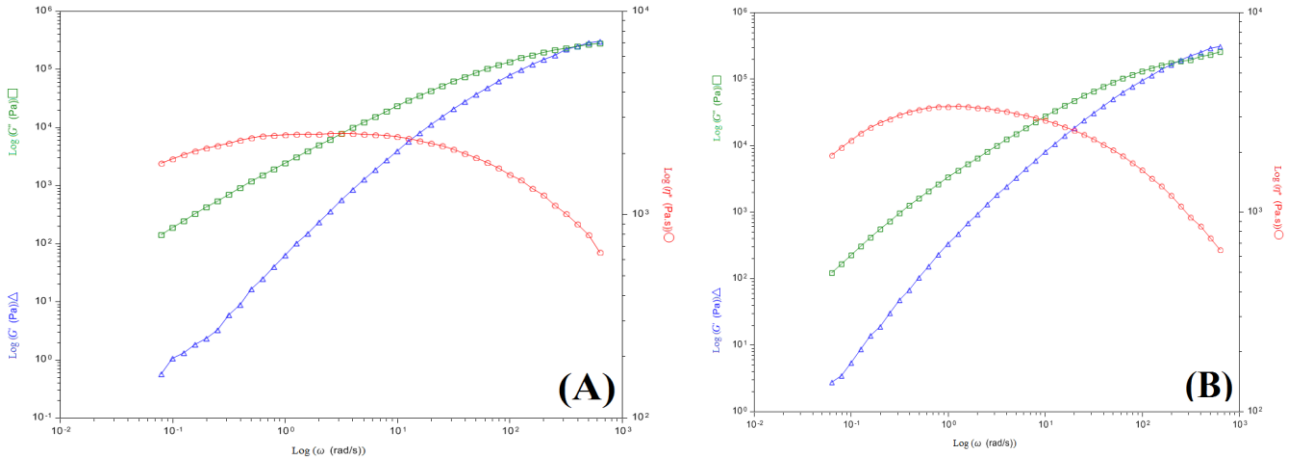
### 4.1. CURVAS REOLÓGICAS MAESTRAS DE VISCOSIDAD COMPLEJA, MÓDULO DE ALMACENAMIENTO Y MÓDULO DE PÉRDIDA, MEDIANTE BARRIDOS DE FRECUENCIA.

Utilizando el gráfico de Presión de Salida Vs Tiempo de Extrusión, se organizaron las curvas reológicas obtenidas, según 4 regímenes observados durante el mismo. Estos fueron demarcados por el comportamiento de la presión. Se tomó como un 1er régimen, el conjunto de puntos donde la presión comenzó a incrementar desde un tiempo 0 hasta un tiempo de 35 minutos. Seguidamente, se observó la presencia de un 2do régimen, cuando la presión permaneció constante hasta un tiempo de 95 minutos. El 3er régimen, fue demarcado por el momento en que los valores de la presión empezaron a incrementar nuevamente hasta un tiempo de 115 minutos aproximadamente, para posteriormente dar paso a un 4to régimen, donde la presión permaneció constante por el resto del proceso. A continuación se muestran cada uno de ellos, demarcando el 1er régimen y los puntos que se tomaron de este para realizar los ensayos reológicos correspondientes:

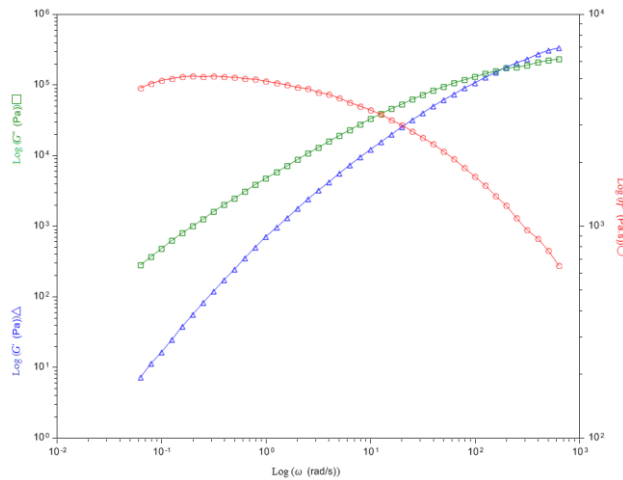


**Figura 4.1.** 1er. Régimen observado en el gráfico Presión de Salida Vs Tiempo de Extrusión, señalando los puntos 0, 1, y 2, correspondientes al PLA 4032-D (0 min), PLA-1 (10 min) y PLA-2 (20 min), respectivamente.

En este régimen existió un incremento de la presión provocado por la dosificación del agente multifuncional en base epoxi (Joncryl 4300-F) con un flujo másico de 0.23 g/min. Seguidamente se muestran las curvas reológicas maestras donde se representaron el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), el módulo de pérdida ( $G''$ ) y la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ), en función de la frecuencia angular ( $\omega$ ) para los puntos 0,1 y 2 de este régimen:



**Figura 4.2.** Curvas Reológicas Maestras para el PLA 4032-D (0 min) (A) y el PLA-1 (10 min) (B), correspondientes al punto 0 y el punto 1, respectivamente, en la Fig. 4.1.



**Figura 4.3.** Curvas Reológicas Maestras para el PLA-2 (20 min), correspondientes al punto 2 en la Fig. 4.1.

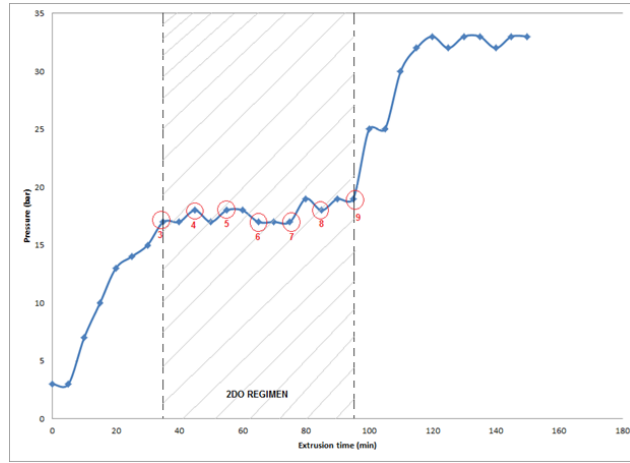
Es bien conocido que los barridos de frecuencia miden la respuesta visco-elástica del material. La tendencia, tanto del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) como el módulo de pérdida ( $G''$ ), es decrecer a medida que disminuye la frecuencia angular. Para bajas frecuencias en un

polímero pseudo-plástico, como es el caso del PLA, las curvas del módulo de pérdida ( $G''$ ) están por encima del módulo de almacenamiento ( $G'$ ). Desde el momento en que esto ocurre, el comportamiento viscoso del polímero empieza a dominar sobre el comportamiento elástico del mismo (Kim y otros, 2005). La inversa de la frecuencia angular de dicho punto, en el que se invierten las alturas de  $G'$  y  $G''$ , se conoce como tiempo de relajación (Rai y otros, 2007) (Chen y otros, 2010). Una menor frecuencia angular implicará entonces un tiempo de relajación mayor del polímero o viceversa. Todas las curvas del módulo de pérdida y módulo de almacenamiento presentaron esta tendencia acorde a la literatura especializada. En el caso de la curva del PLA 4032-D sin modificación estructural (0 min), aproximadamente a una velocidad angular de 400 rad/s se produjo este cambio entre las alturas de  $G''$  y  $G'$  ( $G'' > G'$ ), mientras que para el PLA-1 (10 min) y el PLA-2 (20 min) sucedió a 200 y 160 rad/s, respectivamente.

Las curvas de viscosidad compleja, por el contrario, presentaron una tendencia creciente a medida que disminuyó la frecuencia angular. A altas frecuencias, el PLA exhibió una disminución de la viscosidad puesto que se trata de un material tixotrópico. La tixotropía es una característica que poseen algunos fluidos no newtonianos y pseudo-plásticos, en donde, al aplicar una velocidad o esfuerzo constante, se produce un descenso de la viscosidad aparente, pero al retirarlo, el material exhibe una recuperación gradual de la misma (Hernández y Virues, 2013). Por otra parte, en estas curvas también se percibieron sus dos regiones características: la primera, de derecha a izquierda, que se conoce como el régimen pseudo-plástico del polímero y es donde el material exhibe características visco-elásticas, o lo que es lo mismo, un comportamiento elástico y viscoso a la vez y la segunda, cuando la viscosidad compleja alcanza el plato en el que su valor comienza a ser el mismo, independientemente de la frecuencia, conocida como régimen terminal o newtoniano. Al alcanzar este plato, el polímero tiene un comportamiento totalmente viscoso. Luego del plato newtoniano, se observó que la curva de viscosidad compleja empieza a decaer. Este comportamiento es producto de la degradación del polímero al estar tanto tiempo expuesto a altas temperaturas. Todo esto concordó con la descripción reportada por **Cailloux y colaboradores (2013)**. Con el PLA 4032-D, el plato newtoniano se alcanzó a 4 rad/s, con el PLA-1, a 1.60 rad/s y, con el PLA-2, a 0.31 rad/s. La disminución de la viscosidad, o degradación, empezó a ocurrir a 1 rad/s para el PLA 4032-D, a 0.80 rad/s para el PLA-1 y 0.20 rad/s para el PLA-2.

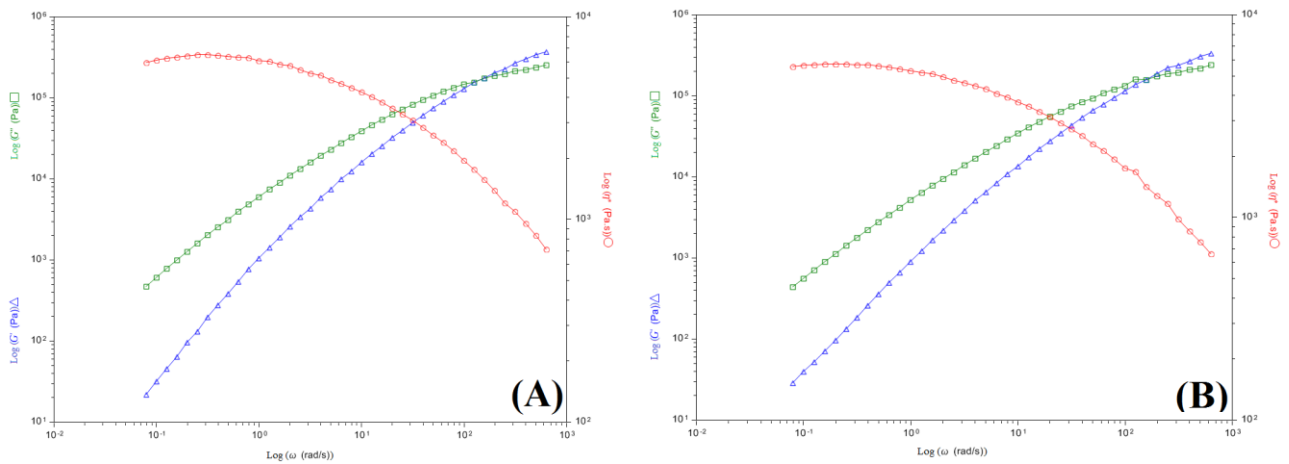
En la imagen siguiente se delimitó el 2do. Régimen observado en el grafico Presión Vs Tiempo de Extrusión y los puntos que se tomaron de este para realizar los ensayos

reológicos correspondientes. En este, la presión permaneció prácticamente constante, lo que indicó la estabilización de la línea de producción con la dosificación empleada:



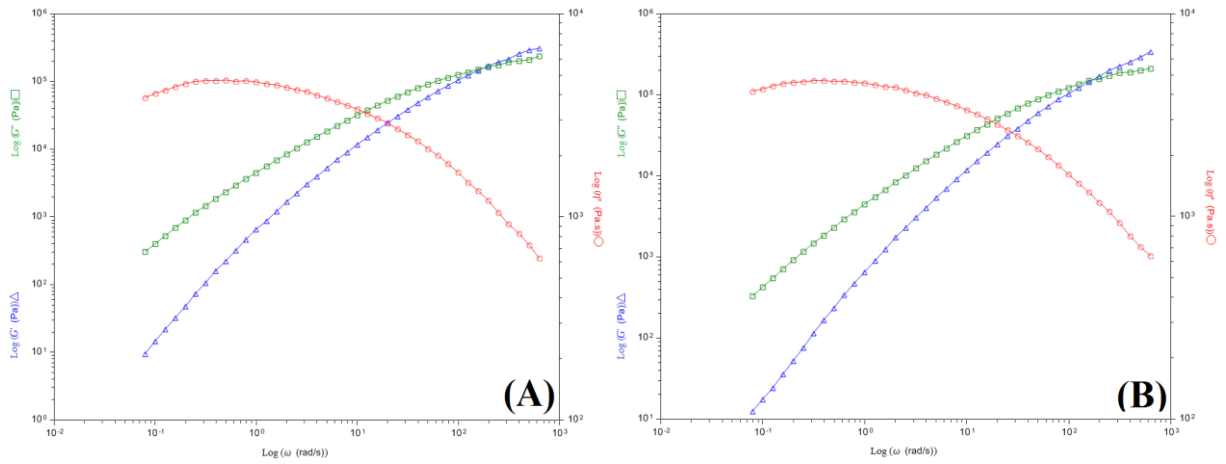
**Figura 4.4.** 2do. Régimen observado en el gráfico Presión de Salida Vs Tiempo de Extrusión, señalando los puntos 3, 4, 5, 6, 7, 8, y 9, correspondientes al PLA-3 (35 min), PLA-4 (45 min) y PLA-5 (55 min), PLA-6 (65 min), PLA-7 (75 min), PLA-8 (85 min) y PLA-9 (95 min), respectivamente.

Las curvas reológicas maestras de este intervalo de estabilidad, donde se representaron  $G'$ ,  $G''$  y  $\eta^*$ , en función de la frecuencia angular ( $\omega$ ), se muestran a continuación:

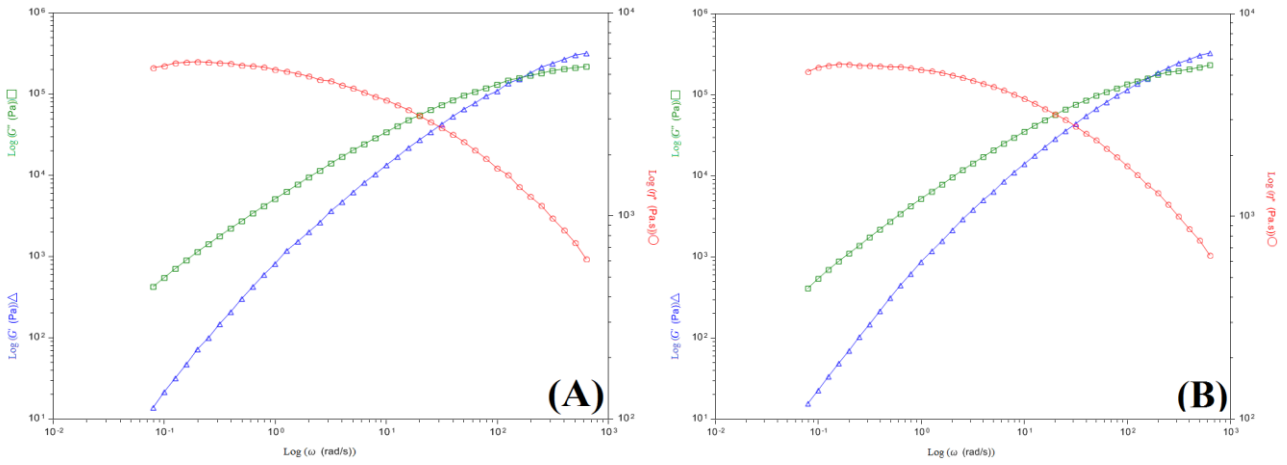


**Figura 4.5.** Curvas Reológicas Maestras para el PLA-3 (35 min) (A) y el PLA-4 (45 min) (B), correspondientes al punto 3 y el punto 4, respectivamente, en la Fig. 4.4.

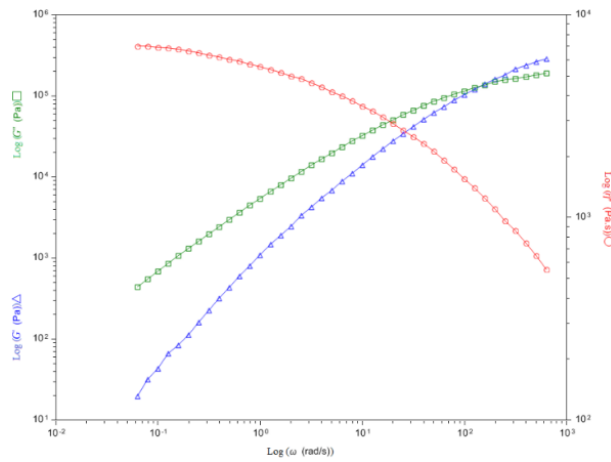
## CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



**Figura 4.6.** Curvas Reológicas Maestras para el PLA-5 (55 min) (A) y el PLA-6 (65 min) (B), correspondientes al punto 5 y el punto 6, respectivamente, en la Fig. 4.4.



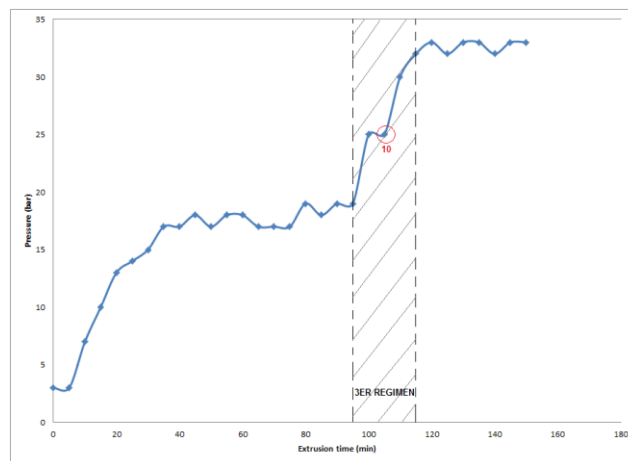
**Figura 4.7.** Curvas Reológicas Maestras para el PLA-7 (75 min) (A) y el PLA-8 (85 min) (B), correspondientes al punto 7 y el punto 8, respectivamente, en la Fig. 4.4.



**Figura 4.8.** Curvas Reológicas Maestras para el PLA-9 (95 min), correspondientes al punto 9 en la Fig. 4.4.

En este 2do. Régimen, todas las curvas siguieron presentando la misma tendencia que en el 1ero. Tanto el módulo de pérdida como el módulo de almacenamiento decrecen con la disminución de la frecuencia angular. Sin embargo, desde la muestra PLA-3 (35 min) hasta la muestra PLA-8 (85 min), el punto de corte entre estas dos curvas se presentó a una frecuencia angular menor, en 160 rad/s. En la muestra PLA-9 (95 min), este punto de corte se observó a una frecuencia angular de 125 rad/s. Son a partir de estas dos frecuencias cuando el polímero empezó a experimentar un dominio de su comportamiento viscoso sobre su comportamiento elástico en este 2do. Régimen, puesto que las curvas de  $G''$  pasaron a tener mayor altura que las de  $G'$ . Con respecto a la viscosidad, desde la muestra PLA-3 hasta la PLA-8, empezó a mantenerse constante e independiente de la frecuencia angular, alrededor de 0.31 rad/s. La viscosidad de la muestra PLA-9 empezó a presentar este comportamiento a partir de 0.16 rad/s, y a diferencia de las tendencias antes vistas, donde después de alcanzar este plato empezaron a decrecer, esta última curva se mantuvo constante por el resto del ensayo. Desde la muestra PLA-3 hasta la muestra PLA-8, la disminución de la viscosidad (o degradación del polímero), empezó a ocurrir a 0.20 rad/s.

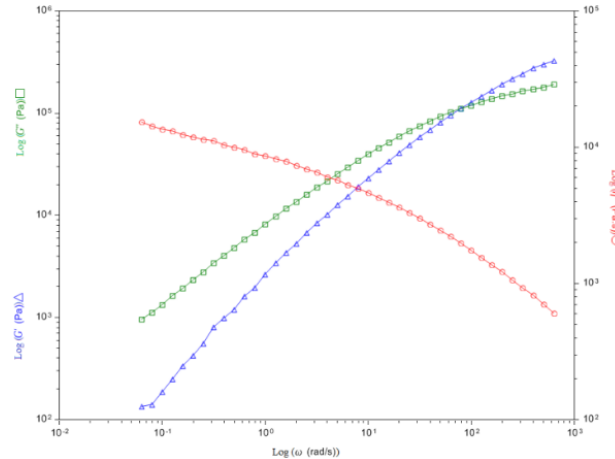
Posteriormente se observó el 3er. Régimen del gráfico Presión Vs Tiempo de Extrusión. En el mismo se inició un incremento de la presión, provocado por la utilización de la segunda velocidad de dosificación de agente reactivo Joncyl 4300-F con un flujo másico de 0.33 g/min. A continuación se muestra la delimitación del 3er. Régimen y los puntos que se tomaron de este para realizar los ensayos reológicos correspondientes:



**Figura 4.9.** 3er. Régimen observado en el gráfico Presión de Salida Vs Tiempo de Extrusión, señalando el punto 10, correspondientes al PLA-10 (105 min).



Las curvas reológicas maestras del punto marcado en este intervalo, con la representación de  $G'$ ,  $G''$  y  $\eta^*$ , en función de la frecuencia angular ( $\omega$ ), se muestra a continuación:

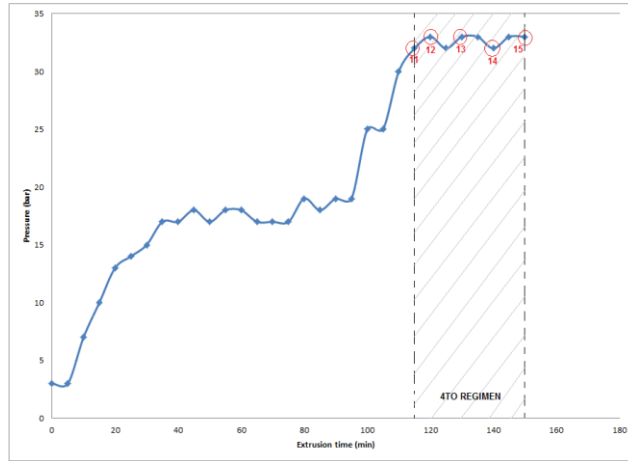


**Figura 4.10.** Curvas Reológicas Maestras para el PLA-10 (105 min), correspondientes al punto 10 en la Fig. 4.9.

En este régimen, las curvas del módulo de almacenamiento, el módulo de pérdida y la viscosidad siguieron teniendo la misma tendencia que en los primeros dos regímenes observados. Sin embargo, el PLA-10 (105 min), empezó a tener un mayor comportamiento viscoso que un comportamiento elástico (punto en el cual se invirtieron las alturas de  $G''$  y  $G'$ ), a partir de una frecuencia angular de 79 rad/s, valor que es menor al presentado por el grupo de curvas del 2do. Régimen. Con respecto a la viscosidad, el PLA-10 no alcanzó un plato donde la misma permaneciera constante, por el contrario, siguió incrementándose con la disminución de la frecuencia angular durante todo el ensayo. Esto pudo deberse a la presencia de agente reactivo sin reaccionar en la muestra, y que al fundirse nuevamente durante el ensayo reológico, se produjo la continuación del proceso de reacción entre el PLA y el Joncryl (Chatillon y Santana, 2012). Se evidenció precisamente porque el polímero no se degradó o perdió propiedades, sino que por el contrario, su viscosidad siguió incrementándose con el paso del tiempo, y no alcanzó nunca el plato newtoniano durante todo el ensayo.

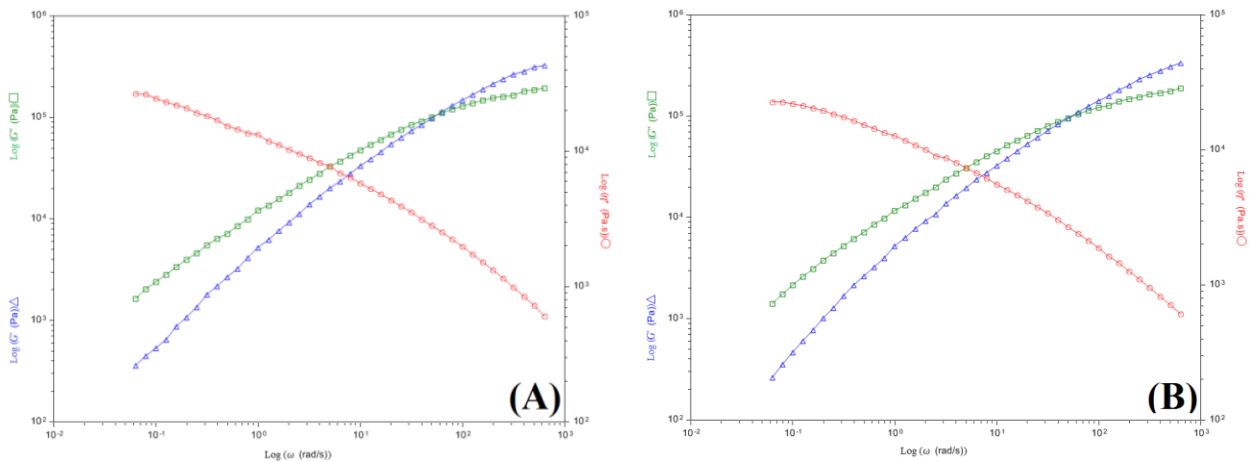
Después se delimitó el 4to. Régimen del gráfico Presión Vs tiempo de extrusión, a partir del punto donde la presión empezó a permanecer prácticamente constante nuevamente. Esto indicó la estabilización de la línea de producción con la segunda dosificación empleada

de agente reactivo. A continuación se muestra la imagen correspondiente, señalando los puntos que se tomaron de esta región para realizarles ensayos reológicos:

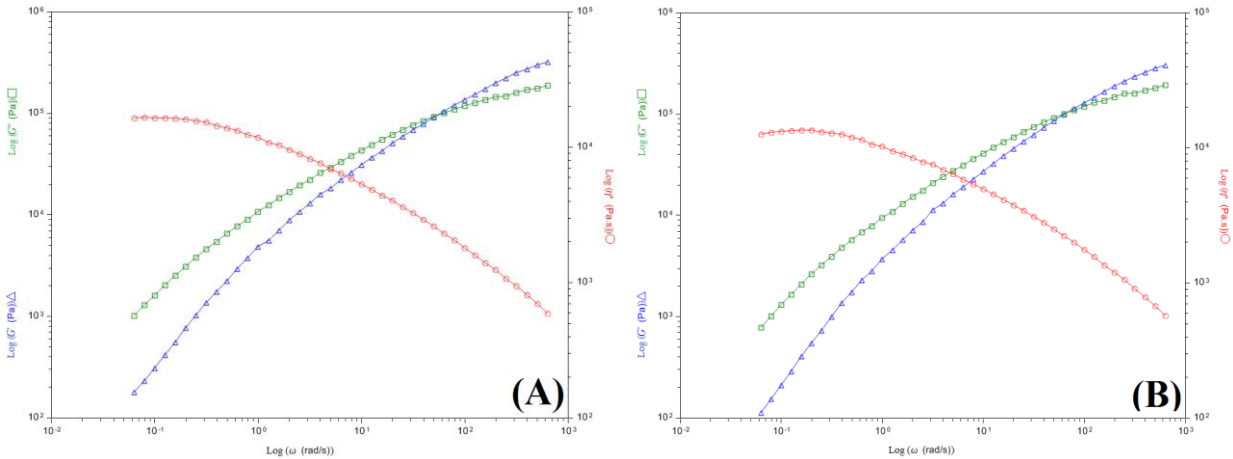


**Figura 4.11.** 4to. Régimen observado en el gráfico Presión de Salida Vs Tiempo de Extrusión, señalando los puntos 11, 12, 13, 14 y 15, correspondientes al PLA-11 (115 min), PLA-12 (120 min), PLA-13 (130 min), PLA-14 (140 min) y PLA-15 (150 min).

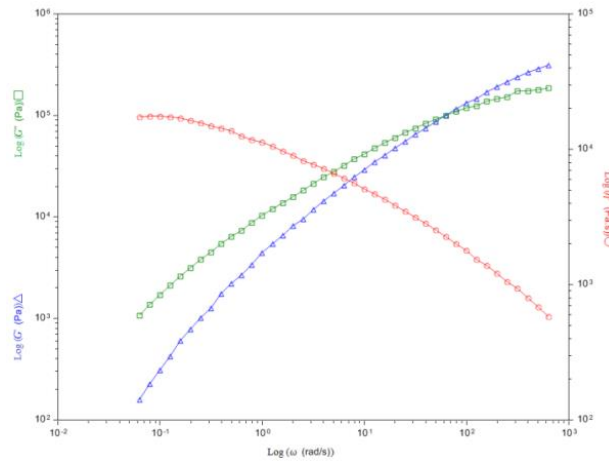
Las siguientes imágenes muestran las curvas reológicas maestras de los puntos seleccionados en este intervalo de estabilidad, con la representación de  $G'$ ,  $G''$  y  $\eta^*$ , en función de la frecuencia angular ( $\omega$ ):



**Figura 4.12.** Curvas Reológicas Maestras para el PLA-11 (115 min) (A) y el PLA-12 (120 min) (B), correspondientes al punto 11 y el punto 12, respectivamente, en la **Fig. 4.11**.



**Figura 4.13.** Curvas Reológicas Maestras para el PLA-13 (130 min) (A) y el PLA-14 (140 min) (B), correspondientes al punto 13 y el punto 14, respectivamente, en la Fig. 4.11.



**Figura 4.14.** Curvas Reológicas Maestras para el PLA-15 (150 min), correspondientes al punto 15 en la Fig. 4.11.

En este 4to y último régimen, todas las curvas del módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida siguieron manteniendo la misma tendencia que en los primeros tres regímenes ( $G'$  y  $G''$  cayeron con la disminución de la frecuencia angular). La viscosidad, por el contrario, aumentó, y sólo para algunas muestras de este intervalo, se alcanzó el plato newtoniano. En las curvas de las muestras que consiguieron alcanzar el régimen terminal, no se observó una disminución de la viscosidad (degradación) luego de este, como las vistas antes en el comportamiento de las viscosidades de los primeros regímenes, sino que se mantuvieron constantes o siguieron creciendo durante todo el ensayo aplicado (dependiendo de la muestra). Sus tendencias fueron similares a las observadas en las muestras PLA-9 y PLA-10, del 2do y 3er régimen, respectivamente. Para el PLA-13, PLA-14 y PLA-15, la viscosidad permaneció constante (se alcanzó el plato newtoniano) a partir de 0.099 rad/s. El

PLA-11 y el PLA-12 no alcanzaron este plato. El punto donde se invirtieron las alturas de  $G''$  y  $G'$ , se alcanzó a una frecuencia angular de 50 rad/s.

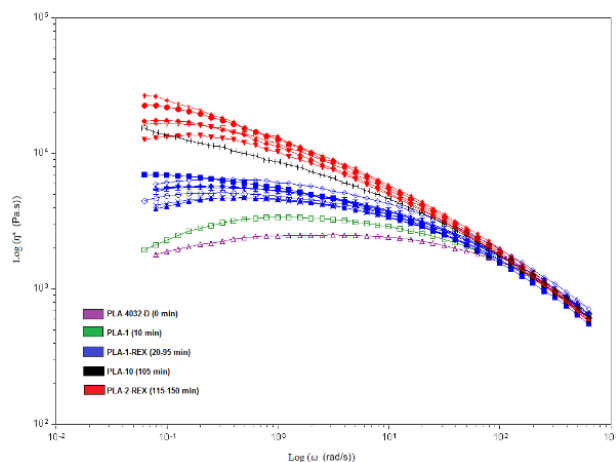
De todo lo observado en este conjunto de curvas, organizadas por regímenes, se pudo constatar que la tendencia con respecto al punto de corte entre  $G'$  y  $G''$  (tiempo de relajación), fue desplazarse hacia la izquierda (a menores frecuencias) a medida que se realizaron dosificaciones de agente reactivo, y a permanecer en un mismo valor al alcanzarse la estabilización de la línea de proceso con las dosificaciones empleadas de Joncryl. La muestra PLA 4032-D exhibió este punto de corte en 400 rad/s, la PLA-1 (ya iniciada la primera dosificación de Joncryl) en 200 rad/s, las muestras desde la PLA-2 hasta la PLA-8 (primera estabilización) en 160 rad/s, la PLA-9 (ya iniciada la segunda dosificación de Joncryl) en 125 rad/s, la PLA-10 en 79 rad/s, y desde la PLA-11 hasta la PLA-15 (segunda estabilización) en 50 rad/s. Esta tendencia pudo relacionarse con la aparición de modificaciones estructurales en el PLA, ya que al existir una mayor cantidad de ramificaciones (en forma de red o entrecruzamientos), la estructura se vuelve más estable y difícil de romper, por lo que su comportamiento se iría asemejando más a un sólido elástico, cuyo proceso de relajación es mucho más largo, y tendería a almacenar la energía de los esfuerzos que le apliquen en vez de dispersarla (las curvas de  $G'$  empiezan a permanecer por más frecuencias angulares por encima de las de  $G''$ , antes de cortarse entre ellas). Esto concordó con el comportamiento reportado por **Nam, Yoo y Lee (2005)**, **Liu y colaboradores (2010)**, y **Cailloux y otros (2013)**.

Con respecto a la viscosidad, a medida que se incrementó la modificación estructural, la frecuencia en la que se alcanzó el plato donde la misma permaneció constante (plato newtoniano), se desplazó hacia la izquierda. Esto indicó que el régimen pseudo-plástico del polímero se extendió, por lo que se amplió a su vez, su ventana de procesamiento <sup>(Chatillon y Santana, 2012)</sup> (Cailloux y otros, 2013).

Se observó también que el plato newtoniano se alcanzó alrededor de una frecuencia similar para las curvas de las muestras PLA-3, PLA-4, PLA-5, PLA-6, PLA-7 y PLA-8 (0.31 rad/s), y las de las muestras PLA-13, PLA-14 y PLA-15 (0.099 rad/s), lo que confirmó que en estos dos intervalos pareciera haberse alcanzado un procesamiento del polímero de forma continua y estable, con modificaciones estructurales similares, a partir de las dos dosificaciones empleadas (las curvas pertenecientes a estos dos intervalos parecieron haber

tenido prácticamente la misma tendencia). El punto donde se inició la degradación del polímero, evidenciada por la caída de la viscosidad luego del plato newtoniano, también se desplazó hacia menores frecuencias cuando incrementó la modificación estructural. El PLA 4032-D se empezó a degradar a una frecuencia angular de 1 rad/s, el PLA-1 a 0.80 rad/s, el PLA-2 a 0.20 rad/s. En el conjunto de curvas desde el PLA-3 hasta el PLA-8, este punto estuvo alrededor de 0.20 rad/s también, mientras que el resto, desde las muestras PLA-9 hasta la PLA-15, no se degradaron luego de alcanzar el plato newtoniano. Esto confirmó que, a medida de que se produjo una mayor modificación estructural, el PLA tiende a resistirse a la degradación en el estado fundido (Corre y sus colaboradores, 2011) (Chatillon y Santana, 2012).

Seguidamente se generó un gráfico con todas las curvas de viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) en función de la frecuencia angular ( $\omega$ ). En el mismo, se le colocó un color distinto a las curvas de cada muestra, con el fin de diferenciarlas, y un mismo color a aquellas que parecieron tener prácticamente el mismo comportamiento. A continuación se muestra el gráfico con las características antes mencionadas:



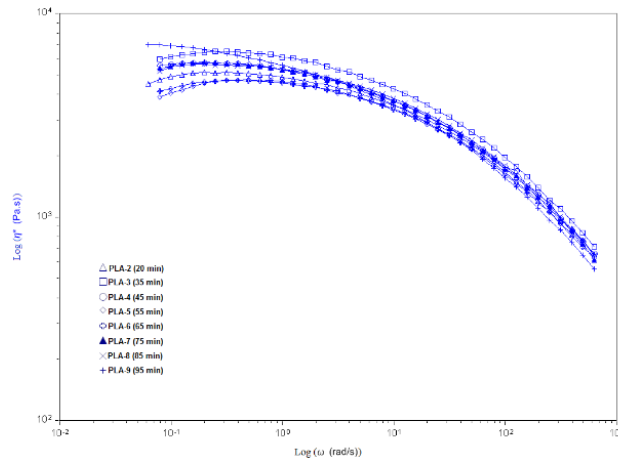
**Figura 4.15.** Perfil de Curvas de la viscosidad compleja durante todo el proceso de extrusión reactiva.

Se observó que las viscosidades presentaron distintas tendencias en concordancia con el procedimiento experimental aplicado: a mayor dosificación de agente reactivo, las curvas de viscosidad alcanzaron una mayor altura. Todas partieron desde un mismo valor de viscosidad (de derecha a izquierda) puesto que se trató de una evaluación hecha al mismo material (PLA), pero a medida que el polímero exhibió una mayor modificación estructural, las curvas presentaron una mayor altura, lo que se tradujo en un incremento de los valores de la viscosidad del fundido proporcionado por el aumento del peso molecular del polímero.

Esto también implicó una mayor viscosidad alcanzada en el plato newtoniano (mayor viscosidad de cizalla nula) (Lehermeier y Dorgan, 2001) (Yamane, Sasai y Takano, 2003) (Corre y sus colaboradores, 2011) (Cailloux y otros, 2013).

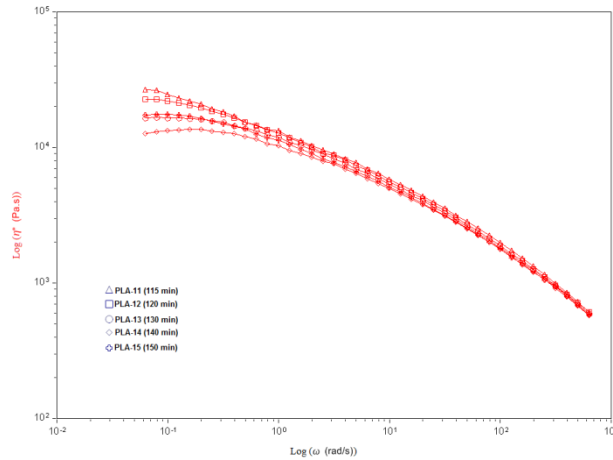
La curva morada, exhibió el comportamiento de la viscosidad compleja del poliácido láctico sin modificación estructural alguna (PLA 4032-D). En ella se pudo observar una rápida degradación y pérdida de propiedades. Los valores de viscosidad del fundido de la curva morada (PLA 4032-D) son menores que los de la curva verde (PLA-1), puesto que esta última, representó una fase intermedia entre el comienzo de la dosificación de Joncryl (inicio de la modificación estructural del PLA) y el plato de estabilidad del polímero ramificado (PLA-1-REX). Este plato de estabilidad se vio representado por el conjunto de curvas azules que presentan prácticamente una misma tendencia pero que no se solapan del todo (PLA-2, PLA-3, PLA-4, PLA-5, PLA-6, PLA-7, PLA-8 y PLA-9). Luego se observó una curva de viscosidad color negra (PLA-10) por encima del primer plato de estabilidad, en concordancia con la utilización de una segunda velocidad de dosificación de agente reactivo a partir de este momento. Por ende el polímero empezó a tener una mayor viscosidad del fundido producto de la extensión de cadena e incremento del peso molecular. Como se discutió anteriormente, esta curva no alcanzó el plato newtoniano como debió ocurrir, sino que por el contrario, mantuvo una tendencia creciente, a consecuencia de la continuación de la reacción química entre el Joncryl y el PLA durante el ensayo reológico. Un comportamiento similar fue observado en algunas muestras de PLA modificadas estructuralmente por **Chatillon y Santana (2012)**. Posteriormente se observaron un conjunto de curvas de color rojo que representaron el momento en el cual el polímero alcanzó nuevamente un plato de estabilidad con la segunda dosificación empleada de agente reactivo (PLA-2-REX).

Al analizar el primer plato de estabilidad (PLA-1-REX), se observó que en el mismo no existió una relación directa entre el tiempo de extrusión y la altura que alcanzaron cada una de las curvas. En otras palabras, algunas curvas alcanzaron distintas alturas en este intervalo y otras se solaparon, independientemente del tiempo de extrusión del que fueron tomadas las muestras. Se observó el siguiente comportamiento: la curva más baja en el gráfico fue la correspondiente al PLA-5 (55min), seguida del PLA-6 (65 min) y el PLA-2 (20 min). Luego se encontraron las curvas del PLA-4 (45 min), PLA-7 (75 min) y el PLA-8 (85 min) superpuestas, para seguidamente darle paso a las curvas del PLA-3 (35min) y el PLA-9 (95 min). A continuación se muestra la imagen con el comportamiento antes descrito:



**Figura 4.16.** Perfil de Curvas de la viscosidad compleja en el 1er plato de estabilidad (PLA-1-REX).

En el segundo plato de estabilización alcanzado, también se observó que no hubo una relación directa entre los tiempos de extrusión y las alturas alcanzadas por las curvas de viscosidad. El PLA-14 alcanzó más rápidamente el plato newtoniano, seguido por el PLA-13 y el PLA-15 (que se superponen), y luego, el PLA-12 y el PLA-11. Toda esta descripción se puede observar en la siguiente figura:

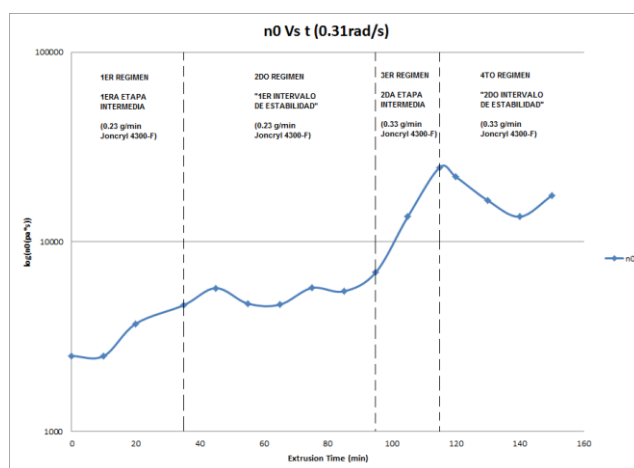


**Figura 4.17.** Perfil de Curvas de la viscosidad compleja en el 2do plato de estabilidad (PLA-2-REX).

En este tipo de ensayos, cuando las curvas no se solapan del todo al alcanzar los platos de estabilidad, pudo deberse principalmente a tres factores: La degradación ocurrida durante el ensayo, la reactividad producto de secuelas de agente reactivo que pudo haber quedado atrapado sin reaccionar dentro del material cuando se solidificó, y el cómo se cargaron las muestras al reómetro. En este último factor entran en juego tanto el tiempo de carga de la muestra como la limpieza del reómetro a la hora de cargar una nueva. Cuando no se produce una buena limpieza del reómetro, puede existir carencia o exceso de material

durante el ensayo, y generarse curvas que alcancen más rápidamente el plato newtoniano (menor régimen pseudo-plástico) o que tengan mayor altura que el resto (Cailloux y otros, 2013).

A partir del gráfico de la viscosidad compleja, se buscó trazar una curva con las viscosidades en los platos newtonianos (viscosidad de cizalla nula) y sus respectivos tiempos de extrusión. Con ello se quiso visualizar una división de los regímenes, entre los que se produjo dosificaciones de agente reactivo, y aquellos donde se alcanzaron “platos de estabilidad” (PLA-1-REX y PLA-2-REX) con los dos valores de dosificaciones nominales empleados. Para conseguirlo, en base a un trabajo similar hecho por **Cailloux y otros (2013)**, se dejó fija una frecuencia angular de 0.31 rad/s (frecuencia en la cual las curvas azules parecieron alcanzar el plato newtoniano) y se tomaron los valores de viscosidad a esa frecuencia (viscosidad de cizalla nula en el caso del grupo de curvas azules):



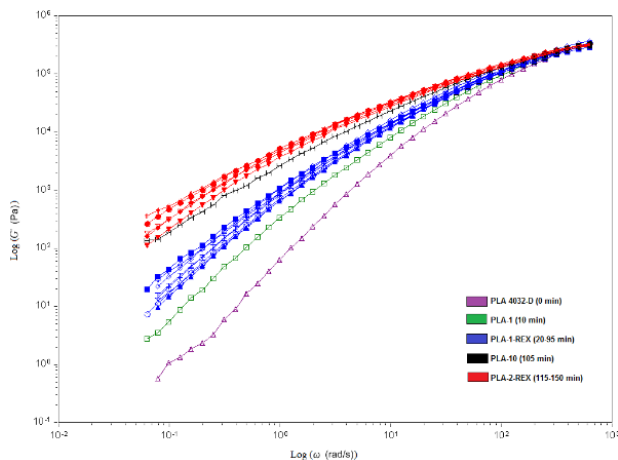
**Figura 4.18.** Regímenes observados al graficar la viscosidad compleja (a 0.31 rad/s) contra el tiempo de extrusión.

Como se pudo ver, los valores de viscosidad compleja presentaron una tendencia creciente (1er y 3er régimen) a partir de los tiempos en los que se adicionó agente reactivo (0 y 90 min). Cuando se alcanzó el 1er intervalo de estabilidad (2do régimen), todas las muestras tuvieron una viscosidad similar, lo que indicó que se obtuvo un grado similar de modificación (extensión o ramificación de cadena) con la primera dosificación empleada (Cailloux y otros, 2013). En el caso del 2do intervalo de estabilidad, los valores de viscosidad no se mantuvieron del todo constantes sino que presentaron algunas variaciones, evidenciada por la presencia de picos pronunciados. La razón de esto es que el régimen pseudo-plástico del PLA-2-REX (representado en el 4to régimen) fue mayor, y a esa frecuencia, aun sus valores de viscosidad compleja no eran constantes, en otras palabras, siguieron siendo función de la velocidad angular al no haberse alcanzado aún el plato newtoniano a esa frecuencia. En el



apartado de anexos se pueden observar dos gráficos más (**Fig. A.38** y **Fig. A.39**), con la tendencia de los valores de la viscosidad compleja con respecto al tiempo de extrusión, fijando frecuencias angulares de 0.20 y 0.25 rad/s.

En el siguiente gráfico se observa el perfil de curvas del módulo de almacenamiento, con iguales colores que los usados en el gráfico de viscosidad compleja para diferenciarlas:



**Figura 4.19.** Perfil de curvas del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) durante todo el proceso de extrusión reactiva.

El módulo de almacenamiento ( $G'$ ) es una medida de la energía almacenada en el polímero y liberada por cada ciclo tras aplicársele una deformación. Relaciona los eventos moleculares de naturaleza elástica (Gunasekaran y Ak, 2000), esto quiere decir que un material con mayor módulo de almacenamiento también tendrá una mayor elasticidad del fundido. A frecuencias angulares altas, los valores de  $G'$  tienden a converger a un punto similar (Park, Dealy y Münstedt, 2006), lo cual se pudo observar en la figura anterior.

En estas curvas, teóricamente, puede definirse tanto el momento en el que se alcanza el régimen pseudo-plástico del polímero como su región terminal o newtoniana. De mayores a menores frecuencias, las curvas del módulo de almacenamiento tienen un comportamiento decreciente, pero existe un punto en el cual estas curvas empiezan a decaer teóricamente con una pendiente igual a 2, siempre y cuando, no exista degradación en el polímero. Es justo en ese momento cuando se alcanza la región terminal o newtoniana (Dealy y Larson, 2006).

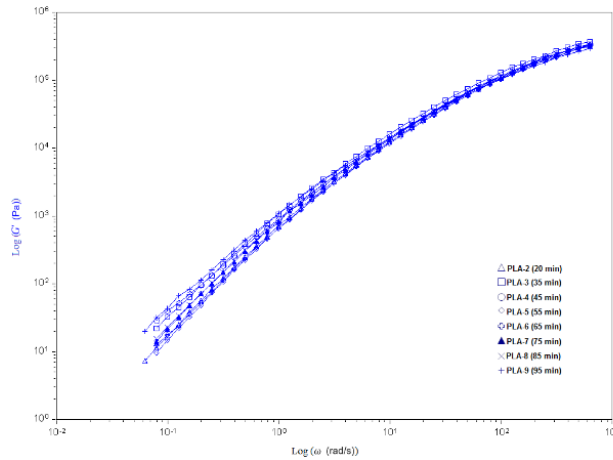
En el gráfico, se apreció que la curva morada (PLA 4032-D), alcanzó este plato (región terminal o newtoniana) a una frecuencia angular de 4 rad/s, el PLA-1 (verde) a 1.60 rad/s, el grupo de curvas azules desde el PLA-2 hasta el PLA-8 alrededor de 0.31 rad/s, el

PLA-9 (última curva azul) a 0.16 rad/s, el PLA-10 (curva negra) no decayó en todo el ensayo con pendiente de 2, y del grupo de curvas desde el PLA-11 hasta el PLA-15 (curvas rojas) sólo decaen con esta pendiente las muestras PLA-13, PLA-14 y PLA-15 a partir de 0.099 rad/s. De esto último se observó que, las frecuencias en que las curvas del módulo de almacenamiento empezaron a decaer con una pendiente igual a 2, coincidieron con las frecuencias angulares de los gráficos de viscosidad, en donde las mismas empezaron a tener un mismo valor y se volvieron independientes de la velocidad angular (régimen newtoniano). Este comportamiento también fue reportado por **Cailloux y otros (2013)**.

Por otra parte, a través de este grupo de curvas se percibió un incremento de la elasticidad del fundido durante todo el proceso, generada por la modificación estructural del PLA con el agente reactivo. Las curvas de  $G'$  adquirieron mayor altura a medida que avanzó el proceso de reacción, y se mantuvieron en cierto intervalo de alturas cuando se alcanzó la estabilidad de la línea de proceso con la dosificación empleada de agente reactivo, comportamiento que fue similar al observado **por Liu y colaboradores (2010), y Cailloux y otros (2013)**. Las curvas azules y rojas representaron los momentos en los cuales se alcanzó procesar un polímero modificado estructuralmente, de manera continua y estable, con mejores elasticidades del fundido que en el caso del PLA sin ninguna modificación (curva morada).

De este grupo de curvas también se observó que la segunda velocidad de dosificación produjo un polímero con mejor elasticidad del fundido que utilizando la primera (las curvas de  $G'$  rojas presentaron más altura que las curvas de  $G'$  azules). Aunque al alcanzar los platos de estabilidad, las curvas tendieron a solaparse, esto no ocurre del todo y podría deberse a los mismos factores mencionados anteriormente en la discusión del gráfico de la viscosidad compleja: degradación y reactividad durante el ensayo y el cómo se cargaron las muestras al reómetro.

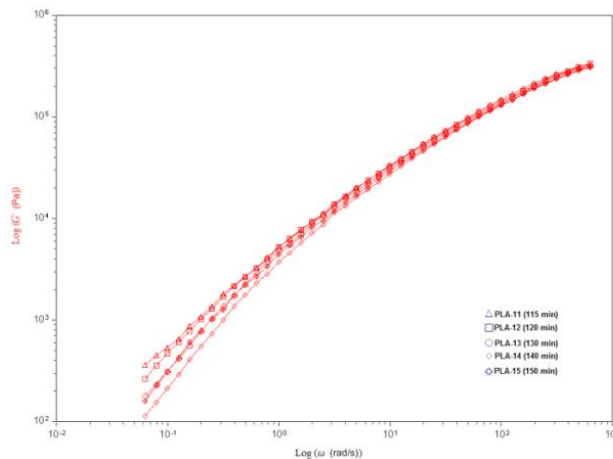
Se trazó entonces el grupo de curvas azules que pertenecieron al mismo “plato de estabilidad” para realizar comparaciones entre sus módulos de almacenamiento, la altura que alcanzaron y su relación con el tiempo de extrusión de cada una:



**Figura 4.20.** Perfil de curvas del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) en el 1er plato de estabilidad (PLA-1-REX).

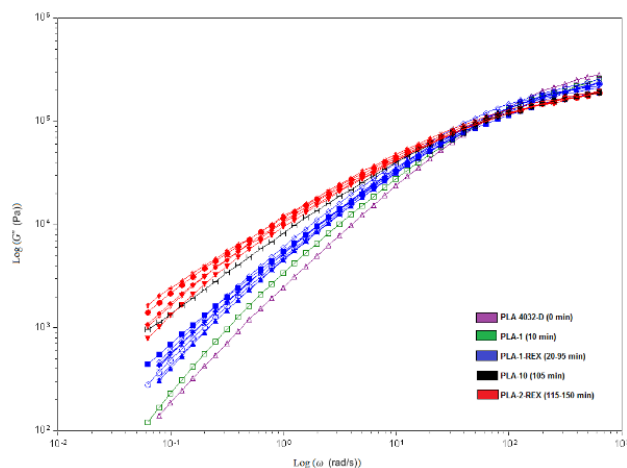
Algunas curvas alcanzaron distintas alturas en este intervalo y otras se solaparon completamente, independientemente del tiempo de extrusión del que fueron tomadas las muestras. La curva de  $G'$  del PLA-5 (55 min) fue la de menor altura, seguida por el PLA-6 (65 min) y el PLA-2 (20 min). Posteriormente se encontraron las curvas de  $G'$  del PLA-4 (45 min), PLA-7 (75 min) y PLA-8 (85 min) solapadas, para luego observar las del PLA-3 (35 min) y el PLA-9 (95 min).

En el grupo de curvas rojas del módulo de almacenamiento que se mostrará a continuación, también se observó que no hubo una relación directa entre los tiempos de extrusión y las alturas que alcanzaron las curvas. El PLA-14 presentó una menor altura, seguido por el PLA-13 y el PLA-15 (que se superponen), y luego el PLA-12 y el PLA-11. A continuación se muestra esta tendencia descrita durante el presente intervalo:



**Figura 4.21.** Perfil de curvas del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) en el 2do plato de estabilidad (PLA-2-REX).

De manera similar al trazado del gráfico del módulo de almacenamiento contra la frecuencia angular, se hizo con el módulo de pérdida:

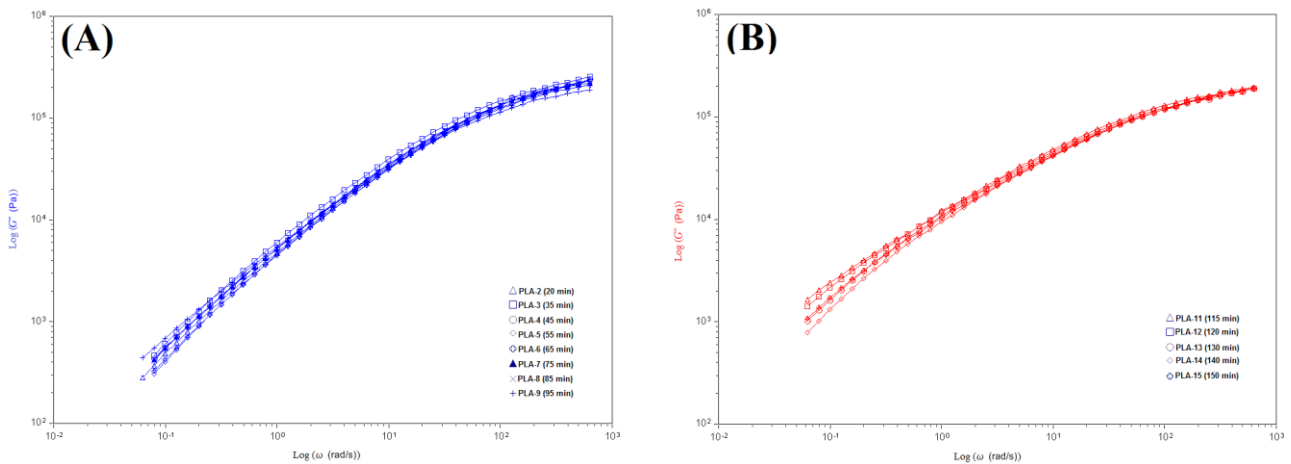


**Figura 4.22.** Perfil de curvas del módulo de pérdida ( $G''$ ) durante todo el proceso de extrusión reactiva.

El módulo de pérdida ( $G''$ ) es una medida de la energía disipada como calor por ciclo y relaciona los eventos moleculares de naturaleza viscosa (Gunasekaran y Ak, 2000). Quiere decir que un material con mayor módulo de pérdida tendrá también una mayor viscosidad del fundido. Estas curvas decrecen con la disminución de la velocidad angular y empiezan a presentar, teóricamente, una pendiente igual a 1, cuando se produce el cambio entre la región pseudo-plástica del polímero y su región newtoniana, siempre y cuando no exista degradación en el mismo (Dealy y Larson, 2006). Este comportamiento pudo observarse a 4 rad/s para la curva del PLA 4032-D (lila), a 1.60 rad/s para el PLA-1 (verde), alrededor de 0.31 rad/s para el grupo de curvas azules (desde el PLA-2 hasta el PLA-8), a 0.16 rad/s para el PLA-9 (última curva azul), y alrededor de 0.099 rad/s solamente para el PLA-13, PLA-14 y PLA-15 del grupo de curvas rojas, mientras que la curva del PLA-10 (negra) no decayó en todo el ensayo con esa pendiente.

Al igual que en el caso del módulo de almacenamiento, las frecuencias en las cuales los módulos de pérdida del polímero empezaron a presentar una tendencia a caer con pendientes iguales a 1, coincidieron con las frecuencias en las cuales las viscosidades complejas empezaron a tener igual magnitud (plato newtoniano). Este comportamiento también fue reportado por Cailloux y otros (2013).

En los intervalos formados por el grupo de curvas azules y curvas rojas (primer y segundo plato de estabilidad respectivamente), se observó la misma tendencia de estas a no depender del tiempo de extrusión para alcanzar cierta altura, como la reportada tanto con el módulo de almacenamiento como la viscosidad compleja. Algunas curvas se solaparon completamente y otras no, independientemente del tiempo de extrusión del que fueron tomadas las muestras. En el caso de las curvas azules, el PLA-5 (55 min) alcanzó la menor altura, seguido por el módulo de pérdida del PLA-6 (65 min) y el PLA-2 (20 min). Luego el grupo de curvas del PLA-4 (45 min), PLA-7 (75 min) y PLA-8 (85 min) se solaparon, para observarse posteriormente, las curvas del PLA-3 (35 min) y el PLA-9 (95 min) con una mayor altura. En las curvas rojas, el módulo de pérdida del PLA-14 presentó una menor altura, seguido por el PLA-13 y el PLA-15 superpuestos, y luego el PLA-12 y el PLA-11.



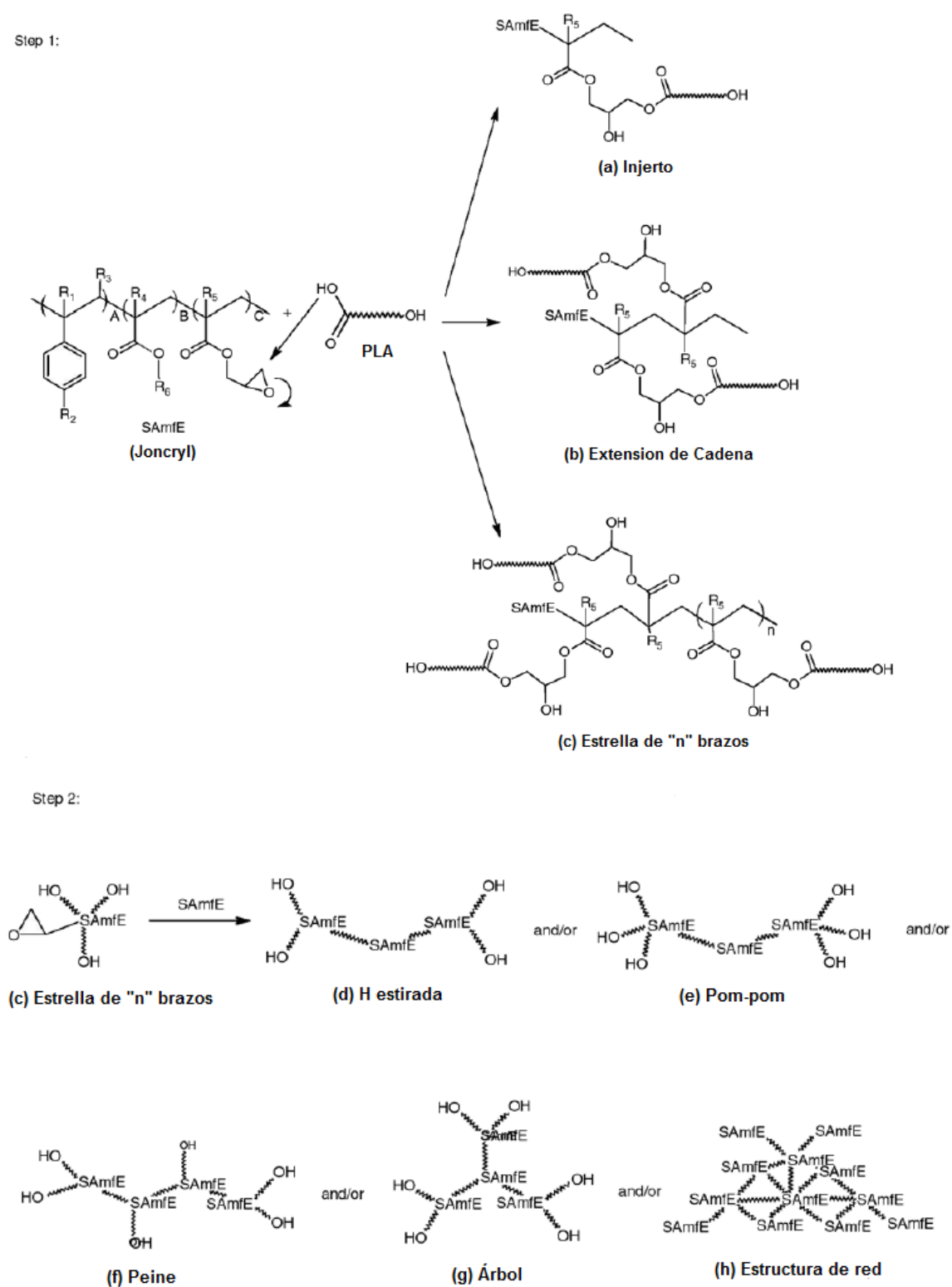
**Figura 4.23.** Curvas del módulo de pérdida ( $G''$ ) para el PLA-1-REX (A) y el PLA-2-REX (B).

De estos últimos gráficos se observó también con claridad que las curvas de color rojo, presentaron un módulo de pérdida mayor que las curvas de color azul, lo que se traduce en que, con la segunda velocidad de dosificación, se alcanzó una mayor viscosidad del fundido en el material que con la primera. Esto se debió directamente a la modificación estructural y el incremento del peso molecular del PLA con el agente multifuncional en base epoxi (Lehermeier y Dorgan, 2001) (Yamane, Sasai y Takano, 2003) (Corre y sus colaboradores, 2011) (Cailloux y otros, 2013).

Para describir el proceso de extrusión reactiva del presente trabajo, en donde se utilizó un poliéster con una resina epoxi como agente reactivo (Joncryl 4300-F), así como los

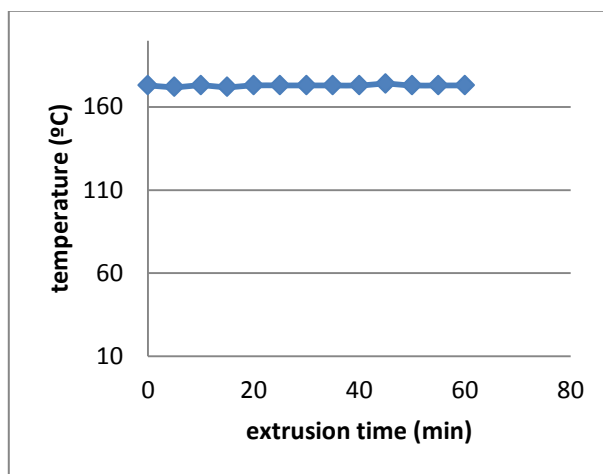
distintos mecanismos de reacción que pudieron ocurrir entre ellos, se revisaron estudios realizados en el pasado. Se encontró que ambos grupos terminales del poliláctico, es decir, tanto el grupo carboxilo como el grupo hidroxilo, pudieron reaccionar con grupos funcionales epoxi por medio de reacciones de apertura de anillo, y la creación de enlaces covalentes con los grupos hidroxilos <sup>(Incarnato y otros, 2000)</sup>. Sin embargo, en otros estudios se encontró que existe una mayor reactividad del grupo epoxi hacia los grupos carboxilos en comparación con los grupos hidroxilos del PLA <sup>(Nguyen y otros, 2001)</sup>. Esto es debido a la fuerte polarización existente en el grupo carboxilo del poliláctico <sup>(Bikiaris y Karayannidis, 1996)</sup>.

En el presente trabajo se usó el agente multifuncional en base epoxi Joncryl 4300-F, cuya funcionalidad fue  $F_n \leq 12$ . Según investigaciones anteriores relacionadas con reacciones entre poliésteres y epóxidos, se puede obtener un polímero con diferentes tipologías como se muestra en la **Fig. 4.24**. Para ello, en una primera etapa, los grupos carboxilos del poliláctico abren el anillo del grupo epoxi del Joncryl, y se produce una reacción de injerto que resulta en la estructura (a), seguidamente pueden darse reacciones de extensión de cadena (b) o formarse estructuras más complejas con ramificaciones en forma de estrella (c). En una segunda etapa, para tiempos más largos de reacción, el agente multifuncional puede seguir reaccionando y formar estructuras mucho más complejas, debido a su alta reactividad, y por tanto dar lugar a formaciones de cadenas estiradas en forma de “H” (d), en forma de “pom-pom” (e), en forma de “peine” (f) o estructuras tipo “árbol” (g). Por último, un exceso de agente multifuncional puede generar una estructura en forma de red o material entrecruzado difícil de fundir.



**Figura 4.24.** Esquema de las tres posibles reacciones (a,b y c) que podrían haber ocurrido entre el Poliláctico 4032-D y el Joncryl 4300-F, seguido de las posibles estructuras generadas a partir de extensos tiempos de reacción (d,e,f,g,h) (Cailloux y otros, 2013).

Es necesario destacar que en el presente trabajo, durante todo el proceso de extrusión reactiva, la temperatura permaneció constante, lo que indicó que la reacción química no fue exotérmica ni isotérmica. Esto último corresponde con lo observado por **Cailloux y sus colaboradores (2013)**.

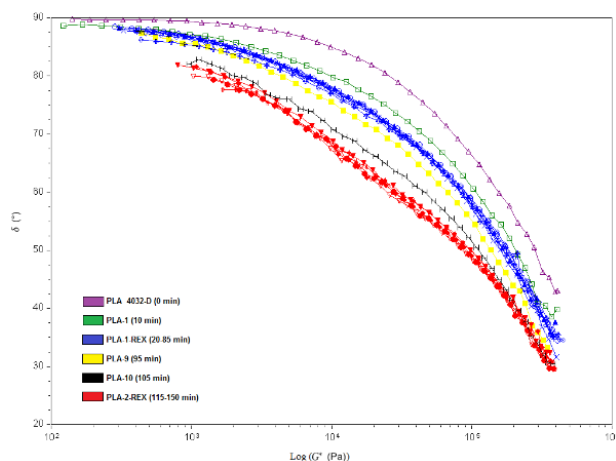


**Figura 4.25.** Comportamiento de la Temperatura de Salida de la Extrusora Vs tiempo de extrusión para todo el proceso.

### 4.2. CURVAS REOLÓGICAS CARACTERÍSTICAS DEL GRÁFICO DE VAN GURP-PALMEN.

Para conseguir este gráfico, se trazaron curvas del módulo complejo ( $G^*$ ), que es una medida de la resistencia general del material a la deformación, contra el ángulo de fase ( $\delta$ ), o magnitud de la variación entre la onda de entrada (esfuerzo aplicado) y la onda de salida (respuesta de la deformación alcanzada en el material). A las curvas se le colocaron los mismos colores que se venían utilizando en los gráficos del módulo de pérdida, módulo de almacenamiento y viscosidad compleja, para diferenciarlas (de acuerdo a la muestra que corresponda) y observar con claridad las distintas etapas del proceso de extrusión. Al hacer esto, se obtuvo el perfil de curvas que se muestra a continuación:





**Figura 4.26.** Perfil de curvas del ángulo de fase ( $\delta$ ) contra el módulo complejo ( $G^*$ ) durante todo el proceso de extrusión reactiva (Gráfico de Van Gorp-Palmen).

Como se puede observar en la figura anterior, en el gráfico de Van Gorp-Palmen, las curvas caracterizan de una mejor manera el proceso que utilizando las curvas de viscosidad compleja.

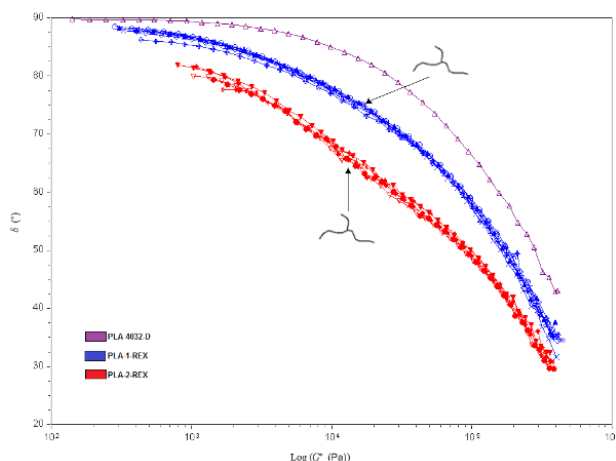
**Trinkle y Friedrich (2000)** reportaron justamente este comportamiento, indicando que el gráfico de Van Gorp-Palmen era una forma más clara para mostrar la correlación entre los datos reológicos y las características de las ramificaciones largas de cadenas, puesto que, independientemente del polímero, el ángulo de fase en función del módulo complejo, es más sensitivo a la topología del material, y no depende ni de la frecuencia angular o amplitud de oscilación, ni de la temperatura, ni del tiempo de relajación, ni de la tacticidad del material. Por esa razón, estos dos parámetros ( $\delta$  y  $G^*$ ) son mejores para evaluar las modificaciones estructurales en el polímero que la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ).

De arriba hacia abajo, se observó en la **Fig. 4.26**, una primera curva color morado correspondiente al PLA 4032-D sin modificación estructural alguna. Luego de esta se observó la curva verde (PLA-1), que representó la etapa intermedia entre el inicio de la dosificación de agente reactivo y el momento en el cual se alcanza la estabilidad del polímero con la dosificación empleada, para mostrar seguidamente el conjunto de curvas azules que se solapan entre sí (PLA-1-REX), correspondientes al primer plato de estabilidad. Posteriormente se pudieron presenciar la curva amarilla (PLA-9) y la negra (PLA-10), que describieron la etapa intermedia entre el comienzo de la segunda dosificación de agente reactivo y el plato de estabilidad alcanzado a partir de esta. Seguidamente se vieron el

conjunto de curvas rojas que se solaparon entre sí (PLA-2-REX), correspondientes al momento en que se alcanzó este segundo plato de estabilidad. Cuando las curvas se solapan y tienen una misma tendencia, como ocurre en este gráfico con el grupo de curvas que conforman el PLA-1-REX y PLA-2-REX, significa que en estos puntos el polímero puede ser procesado bajo las mismas condiciones, ya que se está obteniendo un grado de modificación estructural similar, continuo y estable en la línea de proceso <sup>(Cailloux y otros, 2013)</sup>.

Como ya ha sido estudiado por **Liu y colaboradores (2010)**, todos estos cambios de comportamiento reportados en el presente trabajo sobre las curvas de viscosidad compleja, el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento, demostraron la existencia de una estructura de cadena ramificada al azar en las muestras modificadas. Sin embargo no se conoció la composición ni la topología exacta de la cadena a partir de estas. Se creyó que es una mezcla de varios componentes, cada uno con una topología diferente, tal como cadenas largas, estrellas, H o estructuras ramificadas en forma de peine. La combinación de viscoelasticidad lineal y reología puede ser un medio útil para determinar estas estructuras. Es por eso que en el presente trabajo, el ángulo de fase ( $\delta$ ) se tuvo en cuenta también para predecir la topología exacta debido a su mayor sensibilidad comparativa de las estructuras de la cadena, que en el caso del módulo ( $G'$  y  $G''$ ) o viscosidad compleja ( $|\eta^*(\omega)|$ ). El gráfico de Van Gurf-Palmen aporta más información y es característico de las propiedades intrínsecas del material, e independientemente del polímero, las curvas siempre van a tener una misma tendencia. Un polímero lineal exhibirá siempre una curva creciente y suave que culminará en un plato a  $90^\circ$ , mientras que la curva de un polímero modificado estructuralmente, a pesar de ser creciente también y de ajustarse al final del ensayo a un ángulo de  $90^\circ$  (dependiendo de la temperatura a la que se esté trabajando), presentará en este gráfico una protuberancia o “barriga” en alguna parte de su recorrido. Una mayor presencia de esta protuberancia significará una mayor modificación estructural en el polímero. También es importante señalar que dependiendo del ángulo de fase, el material tendrá cierto comportamiento. Para  $\delta=0^\circ$ , el material será totalmente elástico, con  $0^\circ < \delta < 90^\circ$ , el material exhibirá propiedades viscoelásticas, mientras que con  $\delta=90^\circ$ , el material será completamente viscoso <sup>(Trinkle y Friedrich, 2000)</sup>.

Al construir el gráfico de Van Gurf-Palmen para el grupo de curvas que conforman el PLA-1-REX y el PLA-2-REX, y compararlas con la curva del PLA 4032-D, se obtiene lo siguiente:



**Figura 4.27.** Perfil de curvas del ángulo de fase ( $\delta$ ) contra el módulo complejo ( $G^*$ ) del PLA 4032-D, PLA-1-REX y PLA-2-REX, señalando las protuberancias que indican la presencia de ramificaciones (Gráfico de Van Gorp-Palmen).

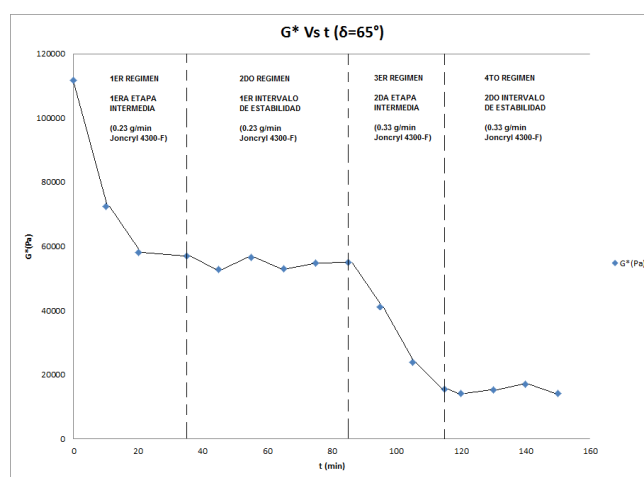
Como se pudo observar en la figura anterior, el PLA 4032-D exhibió el comportamiento típico de un polímero lineal, con una curva creciente y suave que alcanza un ángulo de fase de  $90^\circ$  a bajos valores del módulo complejo. Esto corresponde a la gama de frecuencias oscilatorias más bajas de la curva maestra respectiva, indicando un comportamiento totalmente viscoso (Lohse y otros, 2002). Tanto la curva del PLA-1-REX como la del PLA-2-REX, exhibieron una protuberancia en su estructura, esto quiso decir que en este grupo de curvas se logró alcanzar un PLA con cierta modificación estructural y ramificaciones largas de cadena.

Trinkle y Friedrich (2000), de acuerdo a las curvas que obtuvieron en el gráfico de Van Gorp-Palmen del polietileno-propileno (PEP) ramificado tipo estrella, y Lohse y su equipo de trabajo (2002), conforme a los resultados que consiguieron en sus estudios de estructuras de polímeros bien definidas, informaron que los cambios en el comportamiento de las curvas, evidenciado por el desplazamiento de las mismas hacia ángulos de fase más bajos o su aplanamiento, se deben principalmente al efecto de las largas ramificaciones de las cadenas y topologías complejas creadas. Es por ello que los datos conseguidos en el presente trabajo sugirieron la formación de polímeros asimétricos, ramificados en estrella a tres ramas tipo “árbol”, similares a los que ellos utilizaron en sus investigaciones.

El PLA-2-REX pareció presentar longitudes de brazos más largos que el PLA-1-REX, debido a la presencia de una protuberancia más pronunciada a un ángulo de  $65^\circ$ . Estas descripciones de las formas de las curvas concordó con lo observado por Trinkle y Friedrich

(2000). Además, las simulaciones realizadas por **Liu y sus colaboradores (2010)**, con muestras de PLA modificado con un peróxido de dicumilo (DCP), mostraron similitudes con las curvas del módulo de almacenamiento y el comportamiento observado en el gráfico de Van Gurp-Palmen del presente trabajo, lo que confirmó la presencia de polímeros ramificados en estrella en las muestras modificadas.

Para observar un perfil de los regímenes durante el proceso, se fijó un ángulo de fase de  $65^\circ$  (ángulo en el cual se alcanzó la protuberancia en el conjunto de curvas que conforman el PLA-2-REX), se tomaron los valores del  $G^*$  para todas las muestras a ese ángulo de fase (desde la PLA 4032-D hasta la PLA-15) y se graficaron contra sus respectivos tiempos de extrusión. A continuación se muestra el perfil obtenido:



**Figura 4.28.** Regímenes observados en el gráfico del módulo complejo ( $G^*$ ), a un ángulo de fase fijo ( $\delta=65^\circ$ ), contra el tiempo de extrusión.

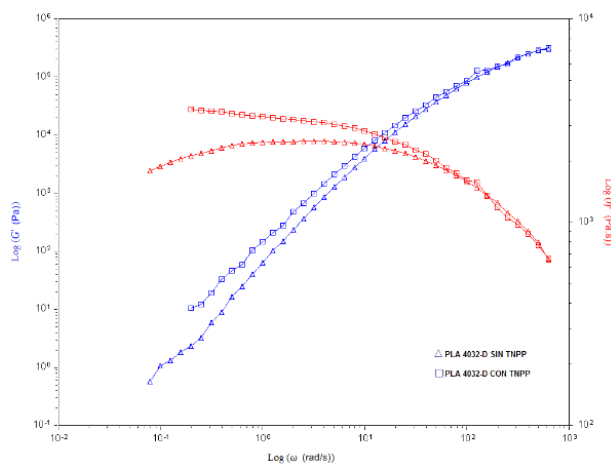
En este gráfico se pudieron observar regímenes más demarcados que en el caso en el que se trazó la viscosidad compleja a una frecuencia angular fija para los distintos tiempos de extrusión (**Fig. 4.18**). En contraparte a esta última, es notable que en el gráfico  $G^*$  Vs t de reacción, se produjo una reducción de los picos en los regímenes 2 y 4, que es cuando se alcanzaron los intervalos de estabilidad del polímero con las dosificaciones empleadas (el perfil fue sin duda más constante en estas dos etapas). Para observar otras tres tendencias similares de los regímenes, habiéndose fijado un ángulo de fase de  $75^\circ$ , y valores de  $G^*$  de 20000 y 40000 Pa, se puede consultar el apartado de anexos (**Fig A.40, A.41 y A.42**).

De la **Fig. 4.28**, también se pudo presenciar que, para alcanzar cada uno de los platos de estabilidad con su respectiva dosificación, se necesitó aproximadamente unos 30 minutos.

Es este entonces el tiempo específico requerido para llegar a la saturación de las especies reactivas (grupos carboxilos y epoxis). Es bien conocido a nivel industrial, que la estabilización de una línea de producción requiere de un tiempo determinado para alcanzar un régimen estable. Para las condiciones de procesamiento empleadas en este trabajo, esto fue lo que ocurrió en el caso de las muestras PLA-1-REX y PLA-2-REX, en un tiempo aproximado de 30 min para cada una.

#### 4.3. COMPARACIÓN DE LAS CURVAS REOLÓGICAS MAESTRAS DEL PLA 4032-D SIN MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL CON LA PRUEBA HECHA CON ANTIOXIDANTE SECUNDARIO.

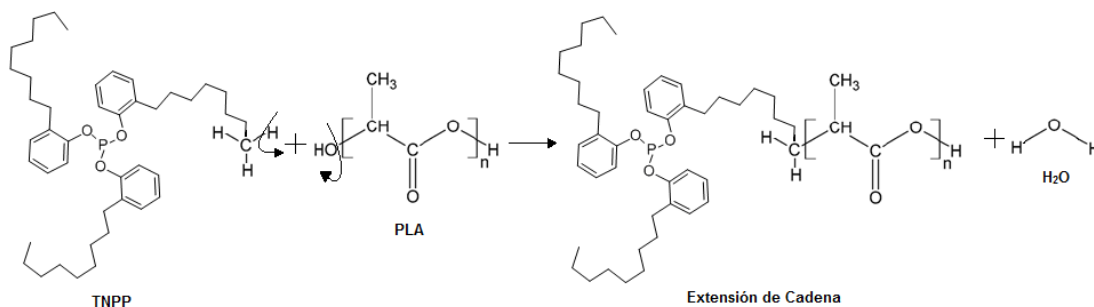
Para observar la efectividad del TNPP (Tris(nonilfenil) fosfito) como antioxidante secundario, se trazaron en un mismo grafico el módulo de almacenamiento y la viscosidad, tanto del PLA 4032-D sin ninguna modificación estructural, como las curvas generadas al agregarle algunas gotas de TNPP. En la figura siguiente se muestra lo antes descrito:



**Figura 4.29.** Curvas Reológicas Maestras de la Viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) y el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) contra la frecuencia angular ( $\omega$ ), del PLA 4032-D (sin modificación estructural) y el PLA 4032-D con algunas gotas añadidas durante el ensayo reológico de TNPP.

Se observó que al agregarle al PLA 4032-D algunas gotas de TNPP, se incrementó la viscosidad y la elasticidad del fundido (evidenciado por una mayor altura de  $G'$  y  $\eta^*$ ). Esto indicó que este compuesto, en vez de actuar como un antioxidante secundario, reaccionó con el PLA 4032-D e incrementó su peso molecular. En otras palabras, hace la función de un extensor de cadena (Chatillon y Santana, 2012). Si hubiese actuado como un antioxidante, mantendría prácticamente los mismos valores de las propiedades del polímero, pero evitando que se

inicie la degradación a bajas frecuencias (Cailloux y otros, 2013). A continuación se presenta la posible reacción que se generó entre el PLA 4032-D y el TNPP, con la que se incrementó el peso molecular del polímero:



**Figura 4.30.** Posible mecanismo de reacción entre el TNPP y el PLA, para generar la extensión de cadena.

Para generarse la extensión de cadena, el PLA 4032-D, atacó el grupo metilo de una de las ramas del TNPP. El grupo metilo, liberó un hidrógeno de su estructura, formando una molécula de agua junto con el grupo hidroxilo del PLA. El TNPP y el PLA se enlazaron entonces a través de los carbonos que quedaron sin enlaces para generar la extensión de cadena. Es poco probable que se haya presentado esta extensión a través de alguno de los anillos (grupos fenilos), puesto que estos, al tener dobles enlaces en su estructura, la hacen sumamente estable y difícil de romper. Tampoco es probable que alguno de los grupos funcionales del PLA, haya atacado la parte central de la cadena del TNPP (formada por un fosforo y tres oxígenos), ya que los elementos que la conforman son muy electronegativos, y forman una estructura lo suficientemente estable como para que ninguno de los grupos funcionales del PLA pueda romperla.

#### 4.4. BARRIDOS DEL TIEMPO DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS A TRAVÉS DEL PROCESO DE EXTRUSIÓN REACTIVA.

En el presente trabajo, estos ensayos fueron útiles para conocer si las muestras eran estables químicamente en el tiempo. Por ello se buscó comparar el comportamiento de las propiedades del PLA 4032-D, con las de los dos polímeros modificados estructuralmente (PLA-1-REX y PLA-2-REX). Se hizo entonces un barrido del tiempo del módulo de almacenamiento ( $G'$ ), módulo de pérdida ( $G''$ ) y viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) y se tomaron las curvas generadas para el PLA 4032-D, el PLA-7 (75 min) (perteneciente al 1er plato de estabilidad PLA-1-REX) y PLA-12 (120 min) (perteneciente al 2do plato de estabilidad PLA-

2-REX), para compararlas entre ellas. La selección de estas muestras fue aleatoria, ya que independientemente del punto seleccionado en los platos de estabilidad, las curvas tenían comportamientos similares.

A continuación se muestran los barridos del tiempo hechos al PLA 4032-D, PLA-7 (75 min) y PLA-12 (120 min):

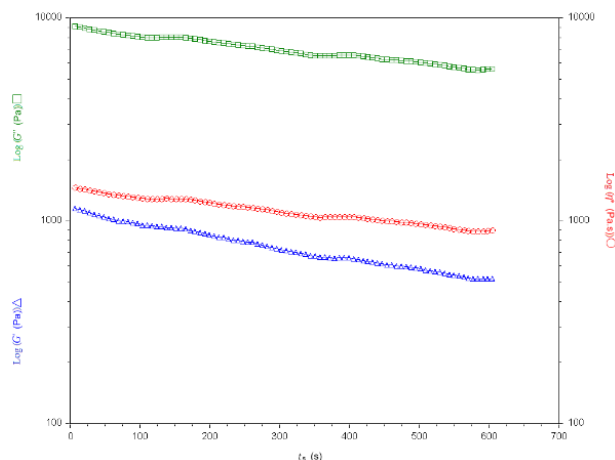


Figura 4.31. Barrido del tiempo del PLA 4032-D (0 min).

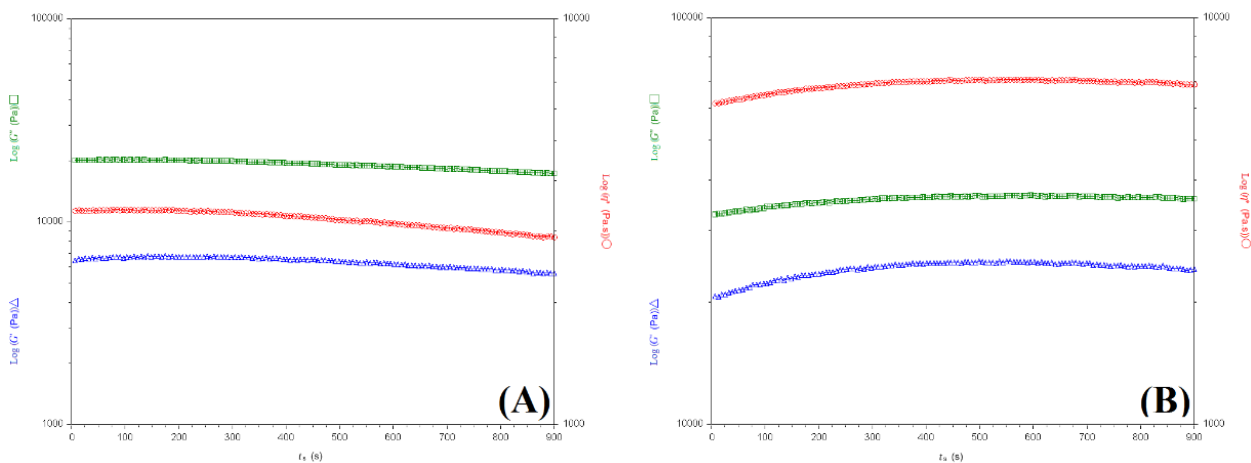


Figura 4.32. Barrido del tiempo del PLA-7 (75 min) (A) y del PLA-12 (120 min) (B).

En la Fig. 4.31, se pudo observar que el PLA 4032-D no es estable químicamente en el tiempo. Tanto la viscosidad compleja, como el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida, empezaron a decaer una vez comenzado el ensayo. El polímero pierde entonces propiedades producto de su degradación. En la segunda figura (Fig. 4.32 (A)),

correspondiente al PLA-7 (75 min), tanto el módulo de almacenamiento, como el módulo de pérdida y la viscosidad compleja, se mantuvieron prácticamente constantes durante todo el ensayo. Solo presentaron una pequeña fluctuación o caída, pero luego de esta, los valores de  $G'$ ,  $G''$  y  $\eta^*$  continuaron siendo prácticamente los mismos. En el caso de la tercera figura (**Fig. 4.32 (B)**), los módulos ( $G'$  y  $G''$ ) y la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) también se mantuvieron constantes. Si bien se observó en este grupo de curvas, una fluctuación (cierto incremento), los valores leídos son muy similares. Esto se traduce en que tanto las muestras pertenecientes al primer intervalo de estabilidad (PLA-1-REX) como las del segundo intervalo (PLA-2-REX), fueron estables químicamente en el tiempo, en contraparte con la muestra del PLA 4032-D (polímero sin modificación estructural), que empezó a degradarse una vez comenzado el ensayo.



## CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

A partir del conjunto de curvas reológicas maestras, pertenecientes a las láminas de Poliácido láctico modificadas estructuralmente mediante el proceso de extrusión reactiva con calandrado simultáneo, se pudo llegar a las siguientes conclusiones en el presente trabajo:

- El tiempo de relajación de las muestras incrementó (el punto de corte entre  $G'$  y  $G''$  tendió a desplazarse hacia la izquierda, a menores frecuencias), a medida que se realizaron dosificaciones de agente reactivo y permanecieron en un mismo valor, al alcanzarse la estabilización de la línea de proceso con las dosificaciones empleadas de Joncryl. Esta tendencia pudo relacionarse con la aparición de ramificaciones en el PLA.
- Con respecto a la viscosidad del fundido, a medida que se incrementó la modificación estructural en el polímero, la frecuencia en la que se alcanzó el plato newtoniano, se desplazó hacia la izquierda. Esto indicó que el régimen pseudo-plástico del polímero se extendió, por lo que se amplió a su vez, su ventana de procesamiento.
- Se observó que el régimen pseudo-plástico del PLA-2-REX (representado en el 4to régimen) fue mayor que el del PLA-1-REX (2do régimen) y el PLA 4032-D. Sus valores de viscosidad no alcanzaron con facilidad el plato newtoniano a bajas frecuencias, en otras palabras, siguieron siendo función de la velocidad angular prácticamente durante todo el ensayo.
- El punto donde se inició la degradación del polímero en los ensayos reológicos, evidenciado por la caída de la viscosidad luego del plato newtoniano, también se desplazó hacia menores frecuencias cuando incrementó la modificación estructural. Esto confirmó que, a medida de que se produjo una mayor modificación estructural, el PLA tendió a resistirse a la degradación en el estado fundido.

- Las curvas de  $G'$  adquirieron mayor altura a medida que avanzó el proceso de reacción y se mantuvieron en cierto intervalo de alturas cuando alcanzaron la estabilidad de la línea de proceso con la dosificación empleada de agente reactivo. Esto confirmó el incremento de la elasticidad del fundido a través de la modificación estructural del PLA con el agente reactivo.
- El PLA-2-REX presentó un módulo de pérdida ( $G''$ ) mayor que el PLA-1-REX, lo que se traduce en que, con la segunda velocidad de dosificación, se alcanzó una mayor viscosidad del fundido en el material que con la primera, debido a la modificación estructural y el incremento del peso molecular del PLA con el agente multifuncional en base epoxi.
- En los barridos de frecuencia, cuando las curvas no se solapan del todo al alcanzar los platos de estabilidad, se debe principalmente a la degradación y reactividad durante el ensayo reológico, así como la manera en que se cargan las muestras al reómetro. Cuando no se produce una buena limpieza del equipo, puede existir carencia o exceso de material durante el ensayo y generarse curvas que alcancen más rápidamente el plato newtoniano (menor régimen pseudo-plástico) o que tengan mayor altura que el resto.
- Durante todo el proceso de extrusión reactiva, la temperatura permaneció constante, lo que confirmó que la reacción química entre el Joncryl y el PLA no fue exotérmica ni isotérmica.
- En el gráfico de Van Gorp-Palmen, cuando las curvas se solapan y tienen una misma tendencia, como ocurre con el grupo de curvas que conforman el PLA-1-REX y PLA-2-REX, significa que en estos puntos el polímero puede ser procesado bajo las mismas condiciones, ya que se está obteniendo un grado de modificación estructural similar, continuo y estable en la línea de proceso.
- El PLA-2-REX presentó longitudes de ramificaciones más largas que el PLA-1-REX, debido a la presencia de una protuberancia más pronunciada a un ángulo de fase ( $\delta$ ) de  $65^\circ$  en el gráfico de Van Gorp Palmen.

- La similitud de estas descripciones observadas en el gráfico de Van Gulp-Palmen, con las vistas en la literatura especializada, confirmó la presencia de polímeros ramificados en estrella a tres ramas (tipo árbol) en las muestras modificadas.
- Se pudo presenciar que, para alcanzar cada uno de los platos de estabilidad (PLA-1-REX y PLA-2-REX) con su respectiva dosificación, se necesitó aproximadamente unos 30 minutos. Es este entonces el tiempo específico requerido para llegar a la saturación de las especies reactivas (grupos carboxilos y epoxis).
- El gráfico de Van Gulp-Palmen ( $\delta$  Vs  $G^*$ ) es una forma más clara de mostrar la correlación entre los datos reológicos y las características de las ramificaciones largas de las cadenas que utilizando las curvas de viscosidad compleja ( $\eta^*$  Vs  $\omega$ ). Independientemente del polímero, es más sensitivo a la topología del material, y no depende ni de la frecuencia angular o amplitud de oscilación, ni de la temperatura, ni del tiempo de relajación, ni de la tacticidad del material.
- El TNPP no funciona como antioxidante secundario en los ensayos reológicos cuando se trabaja con PLA, por el contrario, reacciona con el polímero y hace la función de un extensor de cadena.
- En los barridos del tiempo se pudo observar que, tanto las muestras pertenecientes al primer intervalo de estabilidad (PLA-1-REX) como las del segundo intervalo (PLA-2-REX), son estables químicamente en el tiempo, en contraparte con la muestra del PLA 4032-D (polímero sin modificación estructural), que empezó a degradarse una vez comenzó el ensayo reológico.

## **CAPÍTULO VI. RECOMENDACIONES**

Con la finalidad de mejorar el presente trabajo especial de grado, se plantean las siguientes recomendaciones para optimizar ciertas etapas del proceso, obtener resultados más confiables y alcanzar otras características propias de los materiales procesados:

- Automatizar el sistema de agitación de polvos del prototipo de dosificación para bajas cantidades másicas con un modelo similar al propuesto en el presente trabajo.
- Probar otros compuestos distintos al TNPP como antioxidantes secundarios en los ensayos reológicos.
- Hacer una mayor cantidad de ensayos para minimizar los errores experimentales y obtener resultados más confiables.
- Hacer ensayos de reología con un reómetro capilar y comparar los resultados obtenidos con las evaluaciones hechas mediante el reómetro dinámico oscilatorio.
- Estudiar la cantidad de agente reactivo (Joncryl) que realmente reaccionó con el PLA, ya que existió cierta pérdida del material a la entrada de la extrusora producto de corrientes internas propias del proceso, y comparar este valor con el máximo permitido (0.5% en masa con respecto al PLA que se alimenta).
- Realizar ensayos mecánicos y térmicos a los polímeros modificados estructuralmente, con el fin de determinar otras propiedades que permitan darle una mayor caracterización a los materiales obtenidos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAC. (2011). Catálogo “Compresores ABAC RedLine”. Barcelona, España.
- Auras, R., Harte, B., and Selke, S., “An overview of polylactides as packaging materials”. *Macromolecular Bioscience*, 2004. 4(9): p. 835-864.
- Annex XV. (2008). “Transitional Report of TNPP”. Paris, France.
- BASF The Chemical Company. (2010). “Technical Data Sheet Joncryl® Funcional Aditivos”. Heerenveen, The Netherlands.
- Berzin, F., *Procedés d’extrusion reactive*, *Techniques de l’Ingenieur*, AM 3654 (2004).
- Bikiaris D. N., Karayannidis G. P.: Chain extension of polyesters PET and PBT with two new diimidodiepoxides. II. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 34, 1337–1342 (1996).
- Brabender. (2013). Catálogo “Original Brabender Instruments for Material Research and Quality Control. Duisburg, Germany.
- Briassoulis, D., An overview on the mechanical behaviour of biodegradable agricultural films. 2004. 12(2): p. 65-81.
- Brown, S.B., *Reactive Extrusion: A survey of Chemical Reactions of Monomers and Polymers during Extrusion Processing.*, in *Reactive Extrusion: Principles and Practice*, M. Xanthos, Editor. 1992. p. 75-199.
- Cailloux, J., Santana, O., Franco-Urquiza, E., Bou, J., Carrasco, F., Gamez-Perez, J., and MasPOCH, M. L., Sheets of branched poly(lactic acid) obtained by one step reactive extrusion calendaring process: Melt rheology analysis, *EXPRESS Polymer Letters* Vol.7, No.3, Terrassa- España (2013), p. 304–318.
- Carrasco, F., et al. Kinetics of the thermal decomposition of poly(lactic acid). *Polymer Degradation And Stability*. En preparación, s.f.
- Carrasco, F., Gámez-Pérez, J., Santana, O., and MasPOCH, M. L., Processing of poly(lactic acid)/organomontmorillonite nanocomposites: Microstructure, thermal stability and kinetics of the thermal decomposition. *Chemical Engineering Journal*, 178, 451–460 (2011). DOI: 10.1016/j.cej.2011.10.036
- Carrasco, F., Pages, P., Gamez-Perez, J., Santana, O., and MasPOCH, M. L., Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. 95(2): p. 116-125.

Centro Catalán del Plástico, “Infraestructura”, [Página Web], consultada el 30-11-14, <http://www.upc.edu/ccp/infraestructura/infraest.html>.

Chatillon, M., y Santana, O., Modificación estructural de poli(ácido láctico) mediante extrusión reactiva: estudio del comportamiento reológico, Trabajo Final de Carrera, 2012, Centre Català del Plàstic, Barcelona, España.

CHEN, D., CHEN, K., HOUGH, L., ISLAM, M., y YODH, A., Rheology of Carbon Nanotube Networks During Gelation. *Macromolecules*, vol. 43(4), pp. 2048-2053 2010/02/23 (2010).

Corre, Y-M., Duchet, J., Reignier, J., and Maazouz, A., Melt strengthening of poly (lactic acid) through reactive extrusion with epoxy-functionalized chains. *Rheologica Acta*, 50, 613–629 (2011). DOI: 10.1007/s00397-011-0538-1

Dealy J. M., Larson R. G.: *Structure and rheology of molten polymers*. Hanser, Munich (2006).

Del Real, J. C., Cano de Santayana, M., Abenojar, J., and Martinez, M. A., Effect of silane treatment on SiC particles used as reinforcement in epoxy resins” publicado en “The Journal of adhesión, volumen 85, issue 6, june 2009, p. 287-301.

Di, Y.W., Iannace, S., Di Maio, E., and Nicolais, L., Reactively modified poly(lactic acid): Properties and foam processing. *Macromolecular Materials And Engineering*, 2005. 290(11): p. 1083-1090.

Doi, Y., Kanesawa, Y., Kunioka, M., and Saito, T., Biodegradation of microbial polyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromol.* 1990: 23, 26-31.

Dubois, P., Raquez, J.M., and Narayan, R., Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer- based compositions. *Macromolecular Materials and Engineering*, 293, 447–470 (2008). DOI: 10.1002/mame.200700395

Espejo, L. y Santana, O., Modificación estructural de Poli(ácido láctico) (PLA) mediante extrusión reactiva: estudio preliminar en mezclador interno escala laboratorio, Trabajo Final de Carrera, 2011, Centre Català del Plàstic, Barcelona, España.

Gamez-Perez, J., Nascimento, L., Bou, J., Franco Urquiza, E. A., Santana, O., and Maspoch, M. L., Nanocomposites based on poly(lactic acid) prepared by twin-screw extrusion and injection molding. Fracture behaviour. *Composites Science and Technology* (en revisión) (s.f.).

Gamez-Perez, J., Velazquez, J., Franco Urquiza, E. A., Velasco, J. I., y Maspoch, M. L., Comportamiento a fractura de dos grados comerciales de PLA: influencia de la estructura cristalina. *Anales de Mecánica de la Fractura*, 2010.

Garlotta, D., A literature review of poly(lactic acid). *Journal Of Polymers And The Environment*, 2001. 9(2): p. 63-84.

Gunasekaran, S., and Ak, M., Dynamic oscillatory shear testing of foods- selected applications, Trends in Food Science & Technology, Vol. 11, Wisconsin- USA and Istanbul-Turkey (2000), p. 115-127.

Harada, M., Iida, K., Okamoto, K., Hayashi, H., and Hirano, K., Reactive compatibilization of biodegradable poly(lactic acid)/poly(epsilon-caprolactone) blends with reactive processing agents. Polymer Engineering And Science, 2008. 48 p. 1359-1368.

Hartmann, M. H., Biopolymers from Renewable Resources, (1998), D. L Kaplan (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, pp. 367-411.

Hernández, D., y Virues, J., Influencia de la concentración de azúcar en la viscosidad de una mermelada casera de Nopal, Trabajo Final de Carrera, 2013, Programa Educativo de Alimentos, Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Veracruzana , Xalapa, Mexico.

Hongbo Li, Michel A. Hunneault, "Effect of nucleation on the crystallization of poly(lactic acid)", Polymer 48, Issue 23, November 2007.

Hyon, S. H., Jamshidi, K., and Ikada, Y., Effects of residual monomer on the degradation of DL-lactide polymer, Polymer Int 1998: 46(3), p. 196-202.

Incarnato L., Scarfato P., Di Maio L., Acierno D.: Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. Polymer, 41, 6825–6831 (2000).

Jakob, "The joy of PSGI middleware", [Página Web], consultada el 21-05-14, <http://blogs.perl.org/users/jakob/2012/09/the-joy-of-psgi-middleware.html>.

Jenoptik, "ProgRes CT3", [Página Web], consultada el 30-11-14, [http://www.jenoptik.com/en\\_generic\\_productpage?open&reopen=prodnave&pid=2022&ccm=020](http://www.jenoptik.com/en_generic_productpage?open&reopen=prodnave&pid=2022&ccm=020).

KIM, H., CHOI, J., LIM, S., CHOI, H., y KIM, H., Preparation and nanoscopic internal structure of single-walled carbon nanotube-ionic liquid gel. Synthetic Metals, vol. 154(1-3), pp. 189-192 (2005).

Kharas, G. B., Sanchez-Riera, F., and Severson, D. K., Plastics From Microbes, (1994), D. P. Mobley (Ed.), Hanser-Gardner, Munich, p. 93-137.

Kricheldorf, H. R., Kreiser-Saunders, I., Jurgens, C., and Wolter, D., (1996), Die Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia 103, 85-102.

Lehermeier, H., and Dorgan, J., Melt Rheology of Poly(lactic acid): Consequences of Blending Chain Architectures, Polymer engineering and science, December 2001, Vol. 41, No. 12.

Lim, L.T., Auras, R., and Rubino, M., Processing technologies for poly(lactic acid). Progress In Polymer Science, 2008. 33(8): p. 820-852.

Liu, J.Y., et al., Long chain branching polylactide: Structures and properties. *Polymer*, 2010. 51(22): p. 5186-5197.

Lohse D. J., Milner S. T., Fetters L. J., Xenidou M., Hadjichristidis N., Mendelson R. A., García-Franco C. A., Lyon M. K.: Well-defined, model long chain branched polyethylene. 2. Melt rheological behavior. *Macromolecules*, 35, 3066–3075 (2002).

Mani, R., Bhattacharya, M., and Tang, J., Functionalization of polyesters with maleic anhydride by reactive extrusion. *Journal Of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 1999. 37(11): p. 1693-1702.

Maspoch, M. L., Nascimento, L., Gamez-Perez, J., y Santana, O., Influencia de un tratamiento térmico sobre el comportamiento a fractura del Poliácido láctico, *Anales de Mecánica de la Fractura 25*, Vol. 1, Terrassa-España (2008).

Meneses, J., Corrales, C. M., y Valencia, M., Síntesis y Caracterización de un Polímero Biodegradable a partir del Almidón de Yuca, *Revista EIA*, ISSN 1794-1237 Número 8, Medellín- Colombia (2007), p. 57-67.

Montaurea, “Dosificadores GRAVIMÉTRICOS (Mono y Doble vis.)”, [Página Web], consultada el 28-05-14, <http://montaurea.com/productos/dosificadores/>.

[29] Nam G. J., Yoo J. H., Lee J. W.: Effect of long-chain branches of polypropylene on rheological properties and foam-extrusion performances. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 1793–1800 (2005).

NatureWorks®. (2005). Technical Data Sheet PLA Polymer 4032D. Minnetonka, USA.

Nguyen Q. T., Japon S., Luciani A., Leterrier Y., Månson J-A. E.: Molecular characterization and rheological properties of modified poly(ethylene terephthalate) obtained by reactive extrusion. *Polymer Engineering and Science*, 8, 1299–1309 (2001).

Nobuo Ogata, G.J., Hidekazu, K., and Ogihara, T., Structure and thermal/mechanical properties of poly(L-lactide)-clay blend. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1997. 35(2): p. 389-396.

Park H. E., Dealy J., Münstedt H.: Influence of long chain branching on time-pressure and time-temperature shift factors for polystyrene and polyethylene. *Rheologica Acta*, 46, 153–159 (2006).

Philohome, “Lego 9V Technic Motors Compared characteristics”, [Página Web], consultada el 20-05-14, <http://www.philohome.com/motors/motorcomp.htm>.

Pilla, S., Kim, S. G., Auer, G. K., Gong, S., and Park, C. B., Microcellular extrusion-foaming of polylactide with chain extender. *Polymer Engineering and Science*, 49, 1653–1660 (2009).

PIOVAN. (2012). Catálogo “Controladores de Temperatura Serie TW, TO, TP”. Brion, Francia.



PIOVAN. (2012). Catálogo “Deshumidificadores Serie DSN 504 - DSN 515”. Brion, Francia.

RAI, P., PARRA-VASQUEZ, A., CHATTOPADHYAY, J., PINNICK, R., LIANG, F., SADANA, A., HAUGE, R., BILLUPS, W., and PASQUALI, M., Dispersions of Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes in Strong Acids: Solubility and Rheology. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 7(10), pp. 3378-3385 (2007).

Raquez, J.M., Degee, P., Nabar, Y., Narayan, R., and Dubois, P., Biodegradable materials by reactive extrusion: From catalyzed polymerization to functionalization and blend compatibilization. *Comptes Rendus Chimie*, 2006. 9(11-12): p. 1370-1379.

Rojas, O., Briceño, M., y Avendaño, J., *Fundamentos de Reología, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos*, 2012, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

Ryttin, E., Nguyen, J., Wang, X., and Kissel, T. 2008. Biodegradable polymeric nanocarriers for pulmonary drug delivery, *Expert Opinion on Drug Delivery*, 5(6), 629-639.

Savioli Lopez, M., Jardini, A. L., and Maciel Filho, R., 2012, Polylactic acid production for tissue engineering applications, *Procedia Engineering*, 42, 1402-1413.

Shen, L., Haufe, J., and Patel, M. K., Product overview and market projection of emerging bio-based plastics PRO-BIP 2009. 2009, Universiteit Utrecht: Utrecht, The Netherlands.

Shimao, M., *Biodegradation of Plastics*, (2001), *Current opinion Biotechnology* Vol. 12, Num. 3., p. 242-247.

Soares, J.S., Moore, J.E., and Rajagopal, K.R. 2008. Constitutive Framework for biodegradable polymers with applications to biodegradable stents, *ASAIO Journal*, 54(3), 295-301.

Sodergard, A., and Stolt, M., Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress In Polymer Science*, 2002. 27(6): p. 1123-1163.

Sordo, L., *Proceso de Fabricación de un Masterbatch Biodegradable*, TFG presentado para optar al título de Grado en Ing. Química, Dep. de Ing. Química de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), 2014, Barcelona-España.

Telstar. (2014). Catálogo “Bombas de Vacío de Paletas Rotativas en baño de aceite S-4/S-8 SERIE S”. Terrasa, España.

Trinkle S., Walter P., Friedrich C.: Van Gurp-Palmen plot II – Classification of long chain branched polymers by their topology. *Rheologica Acta*, 41, 103–113 (2000).

Ulery, B. D., Nair, L. S., and Laurencin, C. T., 2011. Biomedical Applications of Biodegradable Polymers, *Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49.832–864.

Villalobos, M., and Awojulu, A., Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics, Johnson Polymer, Plastic Additives division Energy, Volume 31, Issue 15, December 2006, Pages 3227-3234.

Wilfried, H., Annual Report, Plastics Europe Association, (2011).

Yamane, H., K. Sasai, and M. Takano, Poly(D-lactic acid) as a rheological modifier of poly(L-lactic acid): Shear and biaxial extensional flow behavior. *Journal of Rheology*, 2004. 48(3): p. 599-609.

## ANEXOS

### **A.1. DISEÑO DEL PROTOTIPO DE DOSIFICACIÓN DE POLVOS PARA BAJAS CANTIDADES MÁSCAS.**

Para realizar el diseño del prototipo, que facilitó la adición de forma continua del extensor de cadena durante el proceso de extrusión reactiva, se siguieron los pasos que se muestran en el siguiente apartado. De esta manera, se consiguió confeccionar un modelo que cumplió con los requerimientos existentes, y resolvió con eficacia el problema planteado.

#### **A.1.1. Necesidad e Identificación del Problema.**

En muchos montajes realizados en el Centro Catalán del Plástico, existía la necesidad de dosificar, de manera precisa y continua, bajas cantidades máscas de polvos para preparar mezclas de plásticos o modificar la estructura interna de polímeros. La adición de bajas cantidades máscas se realizaba manualmente, ya que el centro de investigación no contaba con equipos que pudieran realizar este trabajo de forma continua y precisa, y los que tenían a su disposición, poseían motores cuya potencia proporcionaba grandes cantidades de material, y para ciertos montajes, no eran eficientes o no lograban alcanzar las composiciones deseadas.

Al buscar dosificar “continuamente” de manera manual, existe un error humano asociado que complica la reproducibilidad de los resultados en futuras investigaciones, y además, se genera un problema de pérdidas de horas hombre por no disponer de un sistema automatizado, lo que significaría un problema al momento de transferir los resultados al tejido industrial.

En lo que respecta al presente trabajo, existió la necesidad de adicionar un extensor de cadena (Joncryl 4300-F), en estado sólido y molido, al 0.5% p/p (0.23 g/min), con respecto al PLA que se alimentaba al proceso de extrusión reactiva (41.90 g/min). Si se agregaba agente reactivo con un porcentaje mayor al indicado, se podía formar un material entrecruzado que no se funde, y para efectos del proceso, no se contrarresta la degradación en el mismo ni se mantienen las propiedades y características que hacen del PLA una opción comercialmente atractiva en el mercado de los plásticos.

### **A.1.2. Determinación de Especificaciones.**

El modelo en cuestión tenía que tener las siguientes especificaciones y restricciones:

- Dosificar pequeñas cantidades másicas (0.5% p/p de Agente Reactivo).
- Generar una dosificación continua y precisa (0.23 g/min).
- Poseer distintas velocidades de dosificación y permitir el control de las mismas.
- Ser compatible con el reactivo que se deseaba trabajar (que el material de fabricación no reaccionara o generara mayores interferencias al entrar en contacto con el agente reactivo).
- Poseer un motor de baja potencia (9V).
- Tener una alimentación continua de corriente para garantizar una dosificación adecuada.
- Ser económico y no generar gastos importantes de limpieza y mantenimiento.
- Ajustarse al espacio físico donde debía situarse.
- Que se le pudiera realizar modificaciones de forma rápida y sencilla para adaptarlo a la preparación de otras mezclas de polímeros en caso de que se requiriera.

Para conseguir atender todas estas especificaciones y restricciones, se pensó entonces en la posibilidad de crear un modelo de bajo costo, a partir de piezas de Lego de la gama “Technic”. Se tenía una idea básica que podría resolver el problema planteado, basando la forma del modelo en un dosificador comercial de gran tamaño, pero cuyo diseño contaría en principio con la utilización de unos husillos de plástico (Lego Technic), un eje para situar los husillos (Lego Technic), un pequeño motor de 9V (Lego Technic), un adaptador para alimentación continua de corriente, y adicionalmente, un tubo del mismo diámetro de los husillos (de plástico o cobre) y un potenciómetro o regulador de velocidad de rotación del motor.

### **A.1.3. Estudio de Factibilidad.**

El modelo que se planteó, técnicamente era factible y debía funcionar. Se pensó en armar una tolva con piezas de Lego para contener el material que se deseaba dosificar, y a esta se le haría pasar, de forma transversal, un eje con un juego de husillos (de Lego también) que se encargarían de desplazar el polvo. Para darle rotación al eje, este estaría conectado a un motor de 9V, ya sea de forma directa o a través de un juego de engranajes, con los que se

podría sacrificar velocidad por potencia, en caso de que se requiriera menores dosificaciones de material. Como los motores de Lego Technic, comercialmente vienen con una alimentación de corriente proveniente de una caja de baterías, esto podía ocasionar fluctuaciones en la dosificación del material cuando las pilas se estuvieran quedando sin energía, es por eso que se pensó en soldar los cables del motor a un adaptador de corriente de 9V (para no quemarlo) que permitiera conectarlo directamente al sistema eléctrico. Este adaptador tenía que brindar también la posibilidad de conectar el motor a sistemas de corriente de 100 y 240V, con lo que el modelo sería compatible tanto en América como en Europa sin necesidad de cambios o ajustes adicionales.

Para la salida del material, se pensó en conectar un tubo a la tolva, aproximadamente de la misma dimensión de los husillos. El espaciado entre este y los husillos, tenía que ser mínimo para que no se produjera un estancamiento del material dentro del tubo. Además, se requería de un potenciómetro o un control remoto de velocidad, con el que también se podía regular la dosificación, cuando el juego de engranajes no fuese suficiente para conseguirlo.

Las piezas para el modelo podían comprarse en cualquier juguetería o tienda especializada en Lego, y los accesorios adicionales, se conseguirían en una ferretería, por lo que su consecución no presentaría mayores problemas. Su costo total, se estimaba que no sobrepasaría los 300 euros, por lo que era también rentable con respecto a la funcionalidad que prestaría en futuras investigaciones científicas.

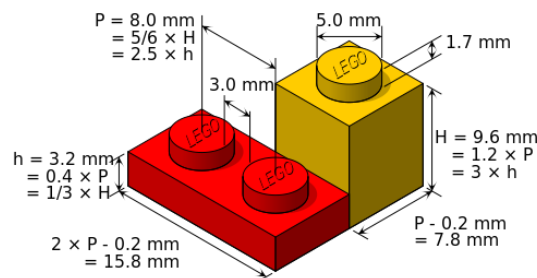
Este modelo, además, le otorgaba a la persona, facilidades en su ensamblado (sencillo de armar) y realizarle modificaciones rápidas en caso de que se requiriesen. Tampoco generaba gastos importantes de limpieza o mantenimiento para el centro de investigación (el reemplazo de piezas sería económico, y para su limpieza, solo se tendrían que desconectar algunas piezas y soplar los residuos de material con ayuda de una pistola y un compresor).

#### **A.1.4. Búsqueda de Información.**

Como el diseño del equipo se basó en la utilización de piezas de Lego de la gama “Technic” para su confección, se buscó la existencia de algún software o simulador que permitiera realizar modelos, sin necesidad de tener que comprar piezas directamente para elaborarlos. Se encontró uno denominado “Lego Digital Designer” y otro de nombre “SR 3D Builder”. El primero era un Software oficial de la empresa, con el que se podía crear algunos diseños pero tenía ciertas limitantes, como el no permitir dar movimiento entre conexiones (por ejemplo, la del eje con los engranajes y el motor), así como también una corta variedad

de piezas en su librería. El “SR 3D Builder”, por el contrario, era un programa de descarga libre, que disponía de una biblioteca mucho más completa para la selección de piezas y permitía elaborar modelos dinámicos, por lo que se optó trabajar con este.

Investigando más sobre las opciones que ofrece este software, se observó que otorga la facilidad de mostrar las dimensiones de las piezas y su equivalencia en el sistema lego. Cuando se habla de este sistema, el programa se refiere a la cantidad de bloques o puntos que conforman una pieza en particular. En la **Fig. A.1**, se muestra por ejemplo, la dimensión de una pieza de 1 x 1 en el sistema lego y cuya dimensión en el sistema internacional de unidades es de 0.8 x 0.8 cm de base y 0.96 cm de altura. En ese sentido, se pudo concluir a partir de esta búsqueda de información sobre las dimensiones lego, que todas sus piezas se han creado a partir de un bloque sencillo de 1 x 1 (la empresa confeccionó moldes de otras piezas de mayor dimensión colocando sucesivamente puntos o bloques sencillos de 1 x 1). En el caso de las planchas o láminas, simplemente dividieron en tres partes iguales el bloque sencillo, y para ampliar su dimensión (a lo largo o a lo ancho), hicieron lo mismo que en el caso de las piezas normales (hacer moldes de planchas de 1 x 1 colocadas sucesivamente en ambas direcciones).



**Figura A.1.** Dimensiones de una pieza de lego sencilla 1 x 1 y una plancha de 2 x 1 (Jakob, 2014).

Se hizo también, una investigación de las características de los motores “Lego Technic” existentes en el mercado. Se encontró que, desde el año 1990, se han venido fabricando algunos motores de 9V, pero con pesos, velocidades angulares y funcionalidades distintas, de acuerdo a los usos para los cuales fueron diseñados. En la tabla siguiente, se muestran ciertos motores hallados con sus características más relevantes:

**Tabla A.1.** Especificaciones de Motores Lego Technic <sup>(Philohome, 2014)</sup>.

<b>Nombre</b>	<b>Peso (g)</b>	<b>Velocidad de rotación (rpm)</b>	<b>Voltaje (V)</b>
2838*	48	4100	9
2986*	10	35	9
71427*	42	360	9
43362*	28	340	9
5292*	55	1700	9
47154*	40	460	9
NXT**	80	170	9
E-Motor	50	780	9
PF Medium	31	405	9
PF XL	69	660	9
9V Train**	72	2000	9
RC Train**	53	2000	9
PF Train**	57	1900	9
PF Large	42	540	9

\*Motores descontinuados, \*\*Motores para trenes.

De los motores encontrados, todos los que estaban descontinuados o eran para trenes, fueron descartados. Como lo que se necesitaba era dosificar bajas cantidades másicas de agente reactivo, se seleccionó el que menor velocidad de rotación tenía. Este motor se llamaba comercialmente “Power Function Medium” (PF Medium) y generaba 405 rpm.

La gama “Technic” de Lego, otorga opciones interesantes al momento de armar modelos que pudieran servir en el campo de la ingeniería. En ese sentido, buscando accesorios que pudieran servir en el presente trabajo, se encontró que, al motor PF Medium, se le podían regular las velocidades de giro, mediante un complemento adicional que haría las veces de receptor/repetidor de señal inalámbrica (Control IR) y un Control Remoto. Además, con este último, se podía controlar también la dirección de rotación del motor.

Para la compra de las piezas de lego y sus complementos se consiguieron dos tiendas especializadas: “Rickebrick” (C/. Lo Gaiter del Llobregat, 51, 08820 El Prat de Llobregat, Barcelona, España) y “Ro-botica” (Hercegovina, 22 baixos, 08006 Barcelona, España). En la primera se podían conseguir todo tipo de piezas de lego (coleccionables o no) y con la facilidad de comprarlas sueltas (cosa que no es sencillo). En la segunda se podían ubicar los complementos electrónicos de lego, que servirían para brindarle mayor versatilidad al modelo.

Tomando en cuenta, además, los otros materiales que se necesitarían para la culminación del modelo (un tubo para el paso de los husillos y un adaptador de corriente), se ubicaron dos tubos de cobre, de 14 y 15 pulgadas de diámetro externo, en una ferretería, y un

adaptador de corriente, que brindaba la posibilidad de controlar el voltaje, en una casa electrónica.

#### **A.1.5. Determinación de la relación entre las dimensiones del espacio físico y los materiales del modelo.**

En primer lugar, se evaluó el espacio físico donde estaría ubicado el dispositivo, así como las dimensiones y características del mismo. Entre las consideraciones más importantes tomadas en cuenta, se observó que la entrada a la extrusora, disponía de un cono de 7.8 cm de diámetro externo, que las dimensiones de la superficie donde se encontraría ubicado el equipo era de 18 x 15 cm, y que entre la base donde estaría ubicado el dispositivo de dosificación y el tope del cono (entrada a la extrusora) existía una distancia aproximada de 2 cm de altura.

Para relacionar las dimensiones del espacio físico con las piezas del modelo, se utilizó el programa “SR 3D Builder”. Se encontró que por ejemplo la plancha de la base tenía que ser de 16 x 22 en el sistema lego para que se adaptara a la dimensión del espacio donde estaría colocada. Con el mismo también se pudo observar distintas consideraciones, como el número de husillos de lego que debían utilizarse (8) y el tamaño del eje (Technic Axle 32), las piezas necesarias para darle altura al motor y que los husillos se encontrarán, a su vez, a una altura adecuada para permitir la dosificación del polvo a la extrusora (construir dos pisos de base del motor), y que el diámetro externo del cono de entrada a la extrusora equivalía, aproximadamente, a 10 puntos en el sistema lego.

#### **A.1.6. Desarrollo del diseño y selección del modelo más promisorio.**

Para la elaboración del modelo, se tomó como ejemplo, la estructura de un dosificador de mayor tamaño que tenían a disposición en el Centro Catalán del Plástico, y utilizando el programa “SR 3D Builder”, se empezó a configurar, a través de distintas piezas de lego, un prototipo a baja escala similar a este dosificador.

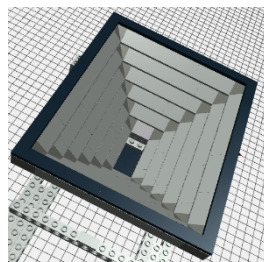




**Figura A.2.** Imagen referencial de un dosificador de polvos de mayor tamaño (Montaurea, 2014).

En un primer momento, se armó un modelo inicial poco “estilizado”, con piezas simples de lego en una plancha base de 16 x 22. Se quiso observar de qué manera podían posicionarse las piezas, sobre todo para obtener una forma piramidal para la tolva, donde se introduciría y almacenaría el polvo en el mecanismo.

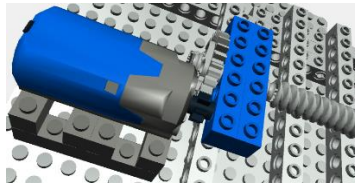
Luego la tolva se fue modificando con la utilización de piezas que fueran lisas y tuvieran cierta inclinación. Esto permitiría la caída del polvo hasta el fondo de la misma y evitaría ciertos estancamientos que se podían producir ante la presencia de piezas completamente cuadradas. El software de lego disponía de tres piezas con inclinación que poseían ángulos de  $75^\circ$ ,  $65^\circ$  y  $45^\circ$ . A pesar de que el ángulo de las primeras dos piezas era mayor, y generarían una caída superior del polvo hasta el fondo de la tolva, no existían otras que permitieran confeccionar las esquinas de la misma y completar pisos con esa inclinación. Por ello se armó con piezas “Slope Brick 45” de distintos tamaños en dimensión lego (2x1, 2x2, 2x3, 2x4 y 2x8), y en las esquinas se colocaron piezas “Slope Brick 45 2 x 2 Double Concave”. Se consideró suficiente el montaje de 6 pisos en la tolva para almacenar el polvo que se necesitaría durante todo el proceso de extrusión.



**Figura A.3.** Tolva de alimentación del modelo, armada en “SR 3D Builder”.

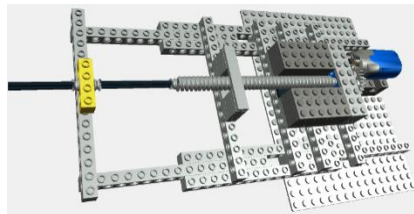
Seguidamente se tomó el eje “Technic Axle 32” con sus 8 husillos, y se buscó el acoplamiento del mismo al motor “Power Function Medium”. Si se conectaba de forma directa, los rpm que generara el motor, se transferirían completamente al eje. Por ello se

configuró la conexión con un par reductor de engranajes “Technic Gear 8 Tooth” y “Technic Gear 24 Tooth With 3 Axleholes”, colocados al motor y al eje respectivamente. De esta manera se obtuvo una relación de transmisión igual a 3 ( $r=3$ ). Estos engranajes eran el más grande y el más pequeño disponible en la librería del programa. Los otros dos existentes, poseían 20 y 16 dientes, y la relación de transmisión que generaban eran 2.5 y 2 respectivamente, por ende disminuirían en menor proporción los rpm que se transferirían del motor al eje.



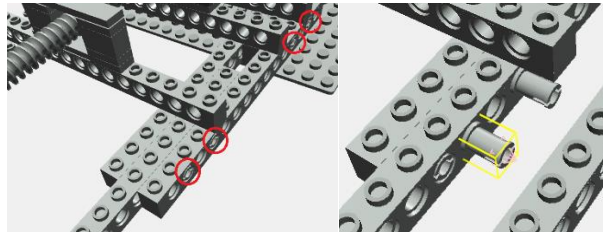
**Figura A.4.** Conexión, mediante par reductor de engranajes, entre el motor y el eje, armada en “SR 3D Builder”.

Como se conocía que parte del eje quedaría suspendido en el espacio, se buscó una configuración de bloques que sirvieran de soporte para evitar que el mismo se doblara por acción de la gravedad. En la siguiente imagen se puede observar el soporte que se le hizo, con la utilización de piezas “Technic Brick with Holes”:



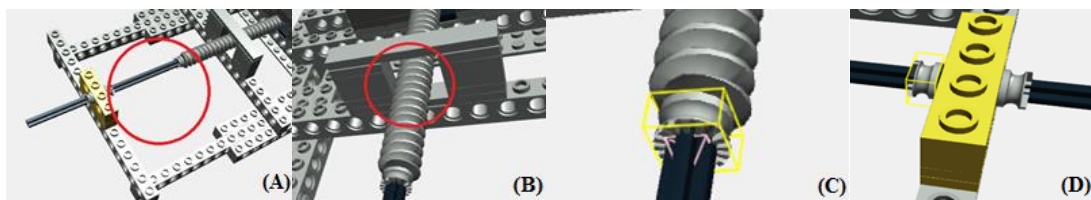
**Figura A.5.** Configuración de bloques “Technic Brick with Holes” para el soporte del eje, armada en “SR 3D Builder”.

Para darle mayor rigidez a la estructura de soporte del eje y lograr su extensión, se le colocaron unas piezas cilíndricas denominadas “Technic Pin”. A continuación se puede apreciar la configuración utilizada con estas piezas para conseguir lo antes mencionado:



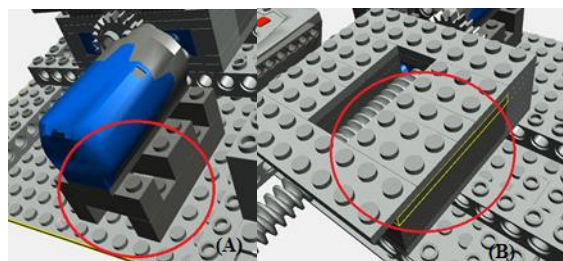
**Figura A.6.** Piezas “Technic Pin” colocadas para la extensión del soporte del eje y para aumentar su rigidez, vistas en “SR 3D Builder”.

Se dejó un espacio de 12 puntos en dimensión lego entre los soportes del eje, superior a los 10 puntos que representan el diámetro del cono de entrada a la extrusora, para que el mismo se pudiera colocar justo por debajo de los husillos. Además, se tomó en cuenta un espacio cuadrado en el soporte medio del eje, de 1.6 x 1.6 cm, para la colocación del tubo que rodearía a los husillos y que permitiría el transporte del polvo hasta la entrada de la extrusora. También se colocaron pequeñas piezas anti-desplazamiento, para los husillos y para el eje, que servirían para evitar el deslizamiento de ambas piezas, ante las vibraciones que pudieran generar las revoluciones del motor. En la siguiente figura se puede observar todos los detalles mencionados:



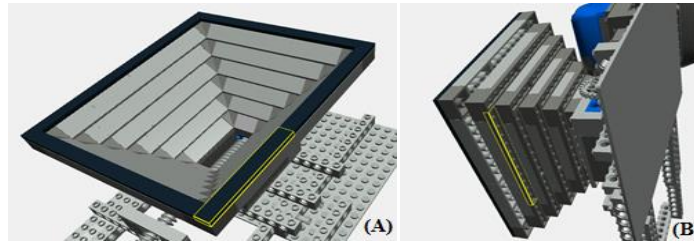
**Figura A.7.** Espacio para la colocación del cono de entrada a la extrusora (A), espacio para la colocación del tubo de los husillos (B), pieza anti-desplazamiento de los husillos (C) y pieza anti-desplazamiento del eje (D), vistos desde “SR 3D Builder”.

Por otra parte, se ensamblaron piezas de forma perpendicular, en distintas direcciones, una sobre otra, para generar planos en la base del motor y en la base de la tolva, que proporcionarían mayor rigidez al modelo.



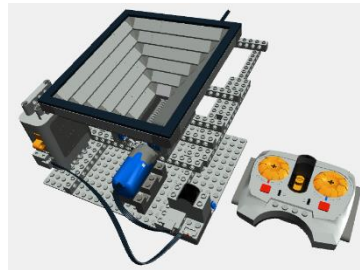
**Figura A.8.** Configuración del montaje de las piezas usadas para la base del motor (A) y la base de la tolva (B), vistas desde “SR 3D Builder”.

En ese sentido, para brindarle también mayor rigidez a la tolva, se colocaron piezas “Tile” de distintos tamaños en el último piso y piezas “Plate” por debajo de cada piso de la misma.



**Figura A.9.** Piezas “Tile” usadas en el último piso de la tolva (A) y piezas “Plate” colocadas por debajo de cada piso de la misma (B), vistas desde “SR 3D Builder”.

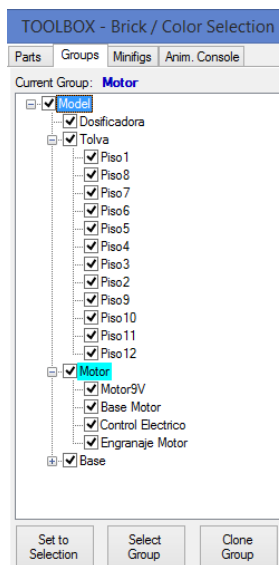
Por último, mediante el mecanismo “Animation Mode” del “SR 3D Builder”, se probó el movimiento del eje y los husillos con la rotación del motor, y se le colocó al modelo, los accesorios adicionales como el Control Remoto “Electric Power Function IR Handset”, el receptor de señal inalámbrica “Electric Power Function IR Receiver” y la caja de baterías “Electric Power Functions 9V Battery Box Case”.



**Figura A.10.** Modelo más promisorio del dosificador de bajas cantidades másicas de polvos hecho en “SR 3D Builder”.

#### **A.1.7. Exposición del diseño al Centro Catalán del Plástico y entrega del presupuesto del proyecto.**

Para una mayor organización de la estructura del modelo, a la hora de mostrar con detenimiento todas las consideraciones tomadas en cuenta durante la elaboración del mismo, en el software “SR 3D Builder”, se acomodaron por secciones las partes del diseño. A continuación se muestran las pestañas creadas para conseguir lo antes mencionado:



**Figura A.11.** Secciones creadas en el “SR 3D Builder” para la organización de las partes del modelo.

Para obtener los costos y elaborar un cálculo estimado del prototipo, se contactó a los proveedores. Se entregó seguidamente, un presupuesto detallado con el código de cada pieza, su descripción, el número que se necesitaba de cada una de ellas, el color existente, el precio individual de cada una y el costo total. Se agregó a este presupuesto, por petición del Centro Catalán del Plástico, la compra de dos engranajes más (de 20 y 16 dientes) y un eje adicional, así como también el precio por un adaptador de corriente y el tubo que se necesitaría para el paso de los husillos. En la tabla a continuación se muestra el precio total para el montaje del modelo. (El presupuesto detallado por piezas, está en la **Fig. A.26** del apartado de anexos):

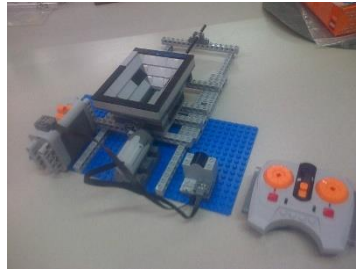
**Tabla A.2.** Costo total del prototipo de dosificación.

<b>Materiales</b>	<b>Precio (€)</b>
Piezas de Lego	137.65
Adaptador de Corriente	17.00
Tubo de cobre (c/m)	2.18
<b>Costo total (€)</b>	<b>156.83</b>

#### **A.1.8. Compra de las piezas y montaje del modelo.**

Luego de la aprobación del presupuesto, se compraron todas las piezas de lego y complementos necesarios, en las tiendas “Rickebrick” y “Ro-botica”. Se ensamblaron, tomando como guía, el modelo creado en “SR 3D Builder”. Se armaron, en un primer momento, solo tres pisos de la tolva puesto que se consiguieron únicamente 12 piezas del tipo “Slope Brick 45 2 x 2 Double Concave” que conforman las esquinas de la misma. El tamaño

alcanzado de la tolva era suficiente para manejar las pequeñas cantidades de polvo que se requerían en el proceso.



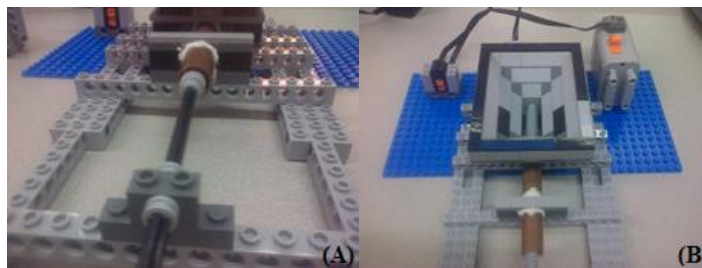
**Figura A.12.** Primer ensamblado del Prototipo de Dosificación de Polvos.

Para el tubo donde se introduciría el eje con los husillos, se consiguieron dos, fabricados en cobre y con distintas medidas de diámetro externo, en una ferretería cercana al Centro de Investigación.

**Tabla A.3.** Diámetro Interno y Externo de los Tubos de Cobre conseguidos.

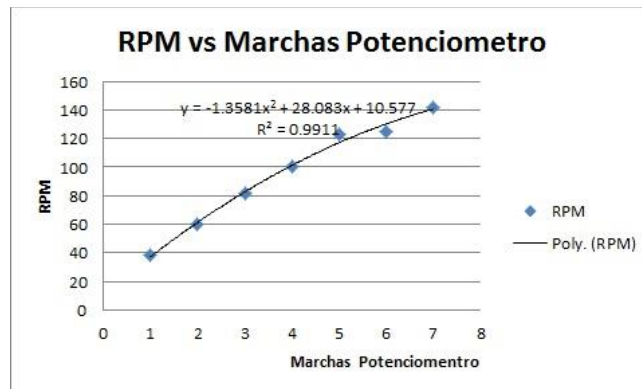
<b>Tubo</b>	<b>Diámetro Externo (mm)</b>	<b>Diámetro Interno (mm)</b>	<b>Diámetro Externo (cm)</b>	<b>Diámetro Interno (cm)</b>
1/2"	14	12	1.4	1.2
5/8"	16	14	1.6	1.4

Como el diámetro externo de los husillos es de 10 mm (1 cm), se tomó para trabajar el tubo de cobre de 1/2". Esto garantizaría un menor espaciado entre los filetes de los husillos y el tubo, y seguiría permitiendo el giro de los mismos de forma concéntrica dentro de este último. Se cortó un trozo de tubo de 8.5 cm, ya que por fuera de la tolva quedaban 5 husillos (de 1.6 cm c/u), con una longitud total de 8 cm. Los 0.5 cm restantes del tubo sirvieron para conectarlo a la tolva. Para fijarlo completamente al montaje, se usó plastilina comercial, de manera tal de poder moldearla entre los espacios existentes y centrar los husillos dentro del tubo. Luego de conseguirlo, se reforzó con un poco de pegamento.



**Figura A.13.** Vista frontal (A) y vista superior (B) del Tubo de cobre de 1/2" fijado al modelo.

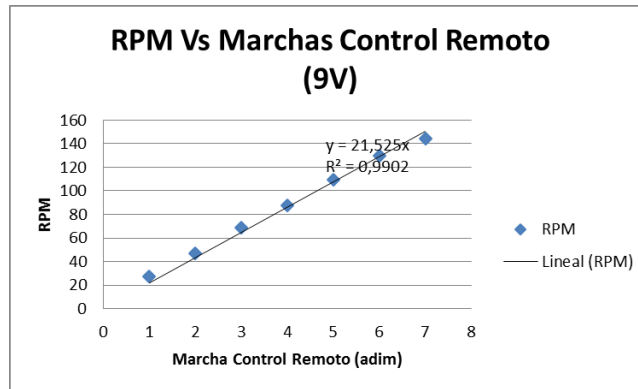
Luego de culminar el montaje del modelo, se midieron los rpm de salida (rpm transferidos del motor al eje), proporcionados por la relación de transmisión igual a 3, a través del par reductor de engranajes de 8 y 24 dientes. Esta medición de rpm, se hizo para cada una de las 7 velocidades del control remoto y, en un primer momento, conectando el motor a la caja de baterías de 9V. Se contabilizó el número de vueltas completas que daba el eje cada minuto de manera manual con la ayuda de un cronometro. A continuación se muestra el grafico obtenido de los rpm Vs Velocidad del Control Remoto:



**Figura A.14.** RPM Vs Marchas del Control Remoto cuando el motor se encuentra conectado a la caja de pilas alcalinas de 9V.

Como se puede apreciar, la curva obtenida no tenía una correspondencia lineal. Existían ciertas inestabilidades entre cada velocidad del control remoto y los rpm que se generaban a esa velocidad, producto de la dependencia de una fuente limitada de energía como son las pilas de 9V. Cuando estas se están acabando, no proporcionan la energía necesaria para que los rpm generados por el motor se mantengan constantes, por ende la dosificación que se quiera realizar se verá afectada considerablemente. Para resolver este problema, se soldaron los cables de un adaptador de corriente directamente a la caja de baterías. De esta manera el motor podía conectarse a cualquier enchufe, y alimentarse con una fuente de energía “ilimitada” y continua. El adaptador, adicionalmente, proporcionó la posibilidad de controlar el voltaje de alimentación del motor, ya que incluía un regulador que nos permitía trabajar en los siguientes valores: 3V, 4.5V, 5V, 6V, 7.5V, 9V y 12V. Esto último, fue realmente útil para el prototipo, ya que se contarían con más velocidades de dosificación con las que se pudieran trabajar, aparte de las proporcionadas por el juego de engranajes que se adquirió. En la siguiente imagen se puede observar el gráfico de los rpm Vs Velocidades del Control Remoto, para un voltaje de trabajo de 9V, proporcionado por el adaptador de corriente:





**Figura A.15.** RPM Vs Marchas del Control Remoto, cuando el motor se encuentra conectado al adaptador de corriente, y se selecciona un voltaje de trabajo de 9V.

Los rpm que, teóricamente, son transmitidos al eje, podían calcularse a través de la relación de transmisión, utilizando la ecuación que se muestra a continuación:

$$r = \frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{Z_2}{Z_1} \quad (XI)$$

Siendo:

$\omega_1$ : Velocidad angular de entrada.

$\omega_2$ : Velocidad angular de salida transmitida.

$Z_1$ : Numero de dientes del engranaje de entrada.

$Z_2$ : Numero de dientes del engranaje de salida.

Despejando  $\omega_2$ , que sería la velocidad angular teórica transmitida al eje, se obtuvo lo siguiente:

$$\omega_2 = \frac{\omega_1 \times Z_1}{Z_2} \quad (XII)$$

Se conocía que, por las especificaciones encontradas en la etapa de búsqueda información, el motor, proporcionaba una velocidad angular de entrada de 405 rpm cuando trabajaba a 9V. A este se le conectó el engranaje de 8 dientes, mientras que el de 24, se le puso al eje. A continuación se muestra el cálculo de la velocidad angular teórica transmitida al eje, cuando el motor trabajaba a 9V:

$$\omega_2 = \frac{405 \text{ rpm} \times 8}{24} = 135 \text{ rpm}$$

Experimentalmente se midió una velocidad angular de 144.5 rpm. Con estos dos valores se calculó un porcentaje de desviación a través de la siguiente ecuación:



$$\% \text{ Desviación} = \frac{| \text{Valor Teórico} - \text{Valor Experimental} |}{\text{Valor Teórico}} \quad (\text{XIII})$$

$$\% \text{ Desviación} = \frac{| 135 \text{ rpm} - 144.5 \text{ rpm} |}{135 \text{ rpm}} \times 100 = 7.04\%$$

Existió entonces una desviación del 7.04% entre el valor teórico y el valor experimental, que pudo asociarse al error humano existente durante la medición. Sin embargo, para efectos del presente trabajo, la desviación existente no tuvo repercusiones.

Para observar las curvas y tablas completas de las mediciones de las velocidades angulares que fueron transmitidas al eje, según cada velocidad del control remoto, al trabajar con valores de 3V, 4.5V, 5V, 6V, 7.5V, 9V y 12V, revisar el apartado de anexos (**Fig. desde la A.32 hasta la A.37**). Se recomendó no trabajar a 12V, puesto que el motor está diseñado para operar hasta 9V y se podían generar fallas irreparables en el mismo.

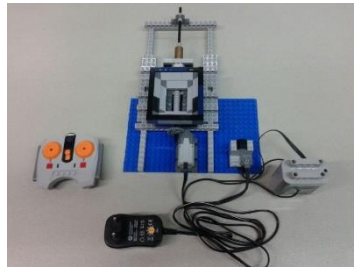
#### **A.1.9. 1era Prueba del Prototipo de Dosificación de polvos y nuevas consideraciones tomadas en cuenta.**

Se probó el modelo, agregando a la tolva del dosificador, el Joncryl 4300-F molido que se utilizaría durante el proceso de extrusión reactiva. En un primer momento, el sistema falló y se trancó. Al desmontar las piezas para su limpieza y verificación de lo que había ocurrido, se consiguió la presencia de granos del material obstruyendo los husillos, lo que a su vez provocó el estancamiento del eje. A partir de esto, se tomó en consideración, la utilización de distintos tamices para comprobar cuál de ellos proporcionaba la selección de un tamaño de grano adecuado en el material, con el que la rotación del eje no se obstaculizara. Se encontró que un tamiz, con poros de 0.9 mm de diámetro, era suficiente para conseguirlo.

#### **A.1.10. 2da Prueba del Prototipo de Dosificación de polvos y nuevas consideraciones y modificaciones hechas al modelo.**

Se realizó una segunda fase de pruebas, con la nueva consideración tomada en cuenta en el apartado anterior, y se observó que la dosificación del polvo no era continua. Se presenció la formación de un efecto de “techo”, producto de la compactación de los granos, que no permitía la caída del polvo hasta el fondo de la tolva. Se le realizó entonces una

modificación adicional a la tolva, quitando una pieza de cada lado de los husillos, para que existiera un espacio mayor que permitiera la caída del polvo, y contrarrestara el efecto de compactación del mismo. Al hacer esto último, se tuvo que desmontar un piso de la tolva, ya que no se contaban con piezas suficiente para conseguir manteniendo la rigidez del montaje de la misma. Sin embargo, el nuevo tamaño que se tuvo de la misma, fue suficiente para llevar a cabo el proceso de dosificación sin ningún tipo de inconveniente. A continuación se muestra la imagen del prototipo con sus modificaciones finales:



**Figura A.16.** Prototipo de dosificación para bajas cantidades másicas de polvo, con sus modificaciones finales.

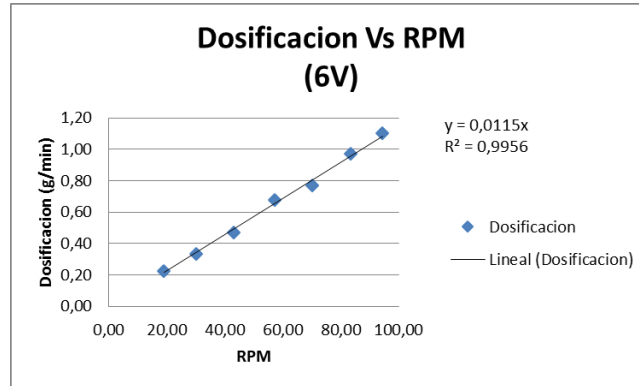
Para contribuir también con el desplazamiento del material dentro de la tolva, se optó por incluir agitación manual. De esta manera se consiguió que el equipo dosificara continuamente el material.

Como en el presente trabajo, existió la necesidad de adicionar el Joncryl 4300-F al 0.5% p/p (0.23 g/min), con respecto al PLA que se alimentaba al proceso de extrusión reactiva (41.90 g/min), se buscó el voltaje y la velocidad del control remoto que dosificara esa cantidad del material, encontrándose que esto se lograba a 6V con la 1era velocidad de dosificación del control remoto (19.11 rpm).

**Tabla A.4.** Dosificación del sistema para cada velocidad del control remoto a 6V.

Velocidad del control remoto	RPM	Dosificación (g/min)
1	19.11	0.23
2	30.08	0.33
3	43.03	0.47
4	57.15	0.68
5	70.09	0.77
6	83.33	0.97
7	94.41	1.10

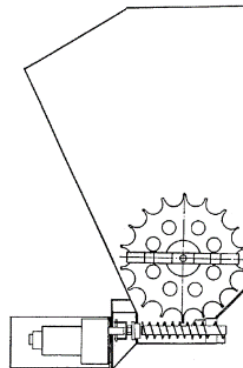
Seguidamente se trazó entonces la curva de calibración del prototipo, graficando las velocidades angulares con respecto a su dosificación:



**Figura A.17.** Curva de calibración del prototipo de dosificación para el agente reactivo Joncryl-4300F.

#### A.1.11. Análisis de fallas y retroalimentación del diseño.

Una consideración final tomada en cuenta, fue utilizar agitación manual en la tolva para remover el polvo y conseguir que el equipo dosificara de forma continua. Si esto no se realizaba, el polvo se estancaba en las paredes de la tolva y la dosificación se volvía inestable. Es por ello que se recomendó para futuras investigaciones, crear un mecanismo que genere la agitación del polvo de manera automática, con la utilización de un pequeño motor (pudiendo ser de 9V también y 405 rpm) y una pieza de rotación. En la siguiente imagen se puede observar un modelo de este sistema, que podría servir para realizar el trabajo antes mencionado y contribuir a la automatización completa del proceso:



**Figura A.18.** Propuesta del prototipo de agitación de polvos para la tolva.

## A.2. EQUIPOS EMPLEADOS Y CARACTERÍSTICAS.

### A.2.1 Extrusora doble husillo Collin.

**Tabla A.5.** Características de la Extrusora Doble Husillo Collin y su boquilla (Centro Catalán del Plástico, 2014)

Extrusora	Características
Modelo	Kneter 25X36D
Diámetro de los husillos (D)	25 mm
Relación L/D	36
Velocidad de Giro Máxima de los Husillos	260 rpm
Anchura boquilla plana	100 mm
Apertura de la boquilla	0.1 - 2 mm

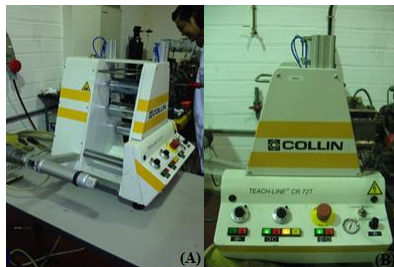


**Figura A.19.** Extrusora Doble Husillo Collin (A) y Cabezal Plano de la Extrusora (B).

### A.2.2. Rodillos de Enfriamiento Collin GMBH.

**Tabla A.6.** Características de los Rodillos de Enfriamiento Collin (Centro Catalán del Plástico, 2014)

Rodillos	Características
Modelo	CR 72-T
Dimensiones: Largo x Ancho x Alto	825 x 550 x 635 mm
Peso	55 Kg
Diámetro de los rodillos	72 mm
Anchura de los rodillos	190 mm
Velocidad de giro de los rodillos	0.5 – 14 m/min
Intervalo de espaciado entre los rodillos	0.1 – 2 mm
Torque	0.9 Nm



**Figura A.20.** Vista Frontal (A) y Lateral (B) de los Rodillos de Enfriamiento Collin.

### A.2.3. Cinta transportadora.

**Tabla A.7.** Características de la Cinta Transportadora (Brabender, 2013).

Cinta Transportadora	Características
Modelo	Brabender Conveyor belt
Velocidad	0.6 - 6 m/min
Dimensiones (Largo x Ancho x Altura)	120 x 1150 x 1250 mm
Voltaje y Frecuencia	200 – 240V / 50/60 Hz



**Figura A.21.** Cinta Transportadora para las Láminas de PLA.

### A.2.4. Secador de deshumidificación Piovan (PLA).

**Tabla A.8.** Características del Deshumidificador Piovan para el PLA (PIOVAN, 2012).

Deshumidificador	Características
Modelo	DSN506HE
Flujo de aire de proceso	80 m <sup>3</sup> /h
Potencia del ventilador de proceso	0.2 kW
Potencia de calentamiento	3 kW
Potencia de regeneración	3 kW
Potencia total instalada	3.2 kW
Temperatura máxima de proceso	200 °C
Consumo medio a 80 °C	0.95 kWh
Dimensiones (Largo x Ancho x Altura)	250 x 550 x 870 mm
Peso	140 Kg



**Figura A.22.** Secador de deshumidificación Piovan.

### A.2.5. Tolva del Deshumidificador Piovan (PLA).

**Tabla A.9.** Características de la tolva del Deshumidificador Piovan para el PLA <sup>(PIOVAN, 2012)</sup>.

<b>Tolva</b>	<b>Características</b>
Modelo	T30
Capacidad	30 dm <sup>3</sup>
Diámetro (Ø A)	434 mm
Altura	735 mm
Peso	17 Kg



**Figura A.23.** Tolva del Secador de deshumidificación Piovan.

### A.2.6. Intercambiador de Calor Piovan (Rodillos).

**Tabla A.10.** Características del Intercambiador de calor Piovan para los rodillos <sup>(PIOVAN, 2012)</sup>.

<b>Intercambiador</b>	<b>Características</b>
Modelo	TW9
Temperatura máxima	90 C
Fluido de trabajo	Agua
Potencia de calentamiento	9 kW
Tipo de enfriamiento	Indirecto
Potencia de la bomba	0.75 kW
Caudal máximo de la bomba	60 L/min
Presión max. pompa	40 m
Dimensiones (Largo x Ancho x Altura)	250 x 686 x 678 mm
Peso	55 Kg



**Figura A.24.** Intercambiador de Calor Piovan.

### A.2.7. Compresor ABAC RedLine (Rodillos, Piovan del PLA).

**Tabla A.11.** Características del Compresor ABAC RedLine para el Piovan del PLA y rodillos (ABAC, 2011).

Compresor	Características
Modelo	B2800I-100
Capacidad	340 L/min (12 cfm)
Potencia del motor	2.2 kW (3 HP)
Presión	9 bar (130 psi)
Volumen del tanque	100 L
Voltaje	230V
Peso	83 Kg
Dimensiones (Largo x Ancho x Alto)	1380 x 420 x 870 mm



**Figura A.25.** Compresor ABAC RedLine.

### A.2.8. Bomba de vacío Telstar (Gases de escape).

**Tabla A.12.** Características de la bomba de vacío Telstar para la extracción de gases de escape (Telstar, 2014).

Bomba de vacío	Características
Modelo	S-4
Caudal nominal (50 Hz)	4 m <sup>3</sup> /h
Etapas	1
Vacío limite	30 mbar
Capacidad aceite	0.2 L
Peso	9.5 Kg
Velocidad de rotación (50 Hz)	1450 rpm
Potencia del motor	0.15 kW
Recuperación	950 mbar



**Figura A.26.** Bomba de Vacío Telstar.

### A.2.9. Prototipo de Dosificación para bajas cantidades másicas de Polvos.

**Tabla A.13.** Características Generales del Prototipo de Dosificación de Polvos.

<b>Dosificador de polvos</b>	<b>Características</b>
Volumen de la tolva	82.99 cm <sup>3</sup>
Voltajes de trabajo	3V, 4.5V, 5V, 6V, 7.5V, 9V y 12V
Numero de velocidades del control remoto por voltaje	7
Velocidad máxima de dosificación	144.5 rpm (9V)
Velocidad mínima de dosificación	9.99 rpm (3V)
Longitud del eje	256 mm
Diámetro interno tubo de cobre	12.2 mm
Diámetro externo tubo de cobre	14 mm
Relación de transmisión (r)	3

**Tabla A.14.** Características de los Husillos del Prototipo de Dosificación de Polvos.

<b>Husillos</b>	<b>Características</b>
No. de husillos	8
Longitud de cada husillo	16 mm
Longitud total de los husillos	128 mm
Diámetro externo	9.9 mm
Diámetro interno	6.5 mm
Angulo de filetes	15°
Paso entre filetes	2.8 mm
Número de filetes	1
Número de vueltas del filete	46

**Tabla A.15.** Características del Par de Engranajes.

<b>Engranajes</b>	<b>Características</b>	
Numero de Dientes	8	24
Diámetro Externo	9.83 mm	25.74 mm
Diámetro Interno	5.69 mm	22.03 mm



**Figura A.27.** Prototipo de Dosificación de Polvos para bajas cantidades másicas.



### A.2.10. Prensa de platos calientes IQAP-LAP.

**Tabla A.16.** Características de la Prensa de platos calientes IQAP-LAP para la preparación de probetas (Centro Catalán del Plástico, 2014)

Prensa	Características
Modelo	PL-15
Temperatura máxima de trabajo	400 °C
Potencia de la calefacción	2.4 kW
Fuerza máxima	15t
Presión máxima de trabajo	200 Kg/cm <sup>2</sup>
Potencia del motor	1.5 kW
Dimensiones máxima de los moldes	230 x 300 mm



**Figura A.28.** Prensa de Platos Calientes IQAP-LAP.

### A.2.11. Lupa Microscópica Carton con cámara digital para microscopia Jenoptik.

**Tabla A.17.** Características de la Lupa Microscópica Carton y su cámara digital, para la medición de tamaño de grano del Joncryl 4300-F (Centro Catalán del Plástico, 2014) (Jenoptik, 2014)

Lupa Microscópica	Características
Modelo lupa microscópica	Carton
Lentes de la lupa	10 y 40x
Modelo cámara digital	ProgRes CT3
Sensor de imagen	1/2" 3.15 Megapixel Color CMOS
Resolución del sensor	2048 x 1536 pixel
Tamaño del pixel	3.2 µm x 3.2 µm
Digitalización	3 x 10 Bits RGB
Reloj del pixel	36 MHz
Rango dinámico	58 dB
Exposición máxima	3s
Rango de exposición a la temperatura	5-35 °C
Rango de Humedad	5-80%
Dimensiones (Largo x Ancho x Alto)	89 x 84 x 93 mm
Peso	672 g



Figura A.29. Lupa Microscópica Carton.

#### A.2.12. Balanza Analítica COBOS, Precisión DK.

Tabla A.18. Características de la Balanza Analítica COBOS (Centro Catalán del Plástico, 2014).

Balanza	Características
Modelo	AUW120D
Peso Máximo	120 g / 42 g
Peso Mínimo	1 mg
Precisión	0.1 mg / 0.01 mg
Dimensión del plato	80 mm
Calibración	Interna



Figura A.30. Balanza Analítica COBOS.

#### A.2.13. Reómetro Dinámico Oscilatorio.

Tabla A.19. Características del Reómetro Dinámico Oscilatorio (Centro Catalán del Plástico, 2014).

Reómetro	Características
Modelo	AR-G2
Rango de temperatura	-70 a 400 °C (nominal)
Rango de frecuencia	0.001 a 100 Hz
Diámetro de platos	25 mm
Rango permisible espesor de probetas	$0.7 \text{ mm} \leq D \leq 1.5 \text{ mm}$
Configuraciones geométricas disponibles	Platos paralelos y cono-plato (2°)
Rango de torque aplicable	0.003 mN*m a 200 mN*m
Rango de carga axial	0.005 a 50 N



**Figura A.31.** Reómetro Dinámico Oscilatorio.

### A.3. TABLAS.

**Tabla A.20.** RPM generados por las distintas velocidades del control remoto del sistema de dosificación a 3V.

<b>Velocidad del control remoto</b>	<b>RPM</b>
1	8,99
2	15,91
3	22,79
4	29,28
5	36,14
6	42,59
7	48,82

**Tabla A.21.** RPM generados por las distintas velocidades del control remoto del sistema de dosificación a 4.5V.

<b>Velocidad del control remoto</b>	<b>RPM</b>
1	13,01
2	23,25
3	33,09
4	42,45
5	51,96
6	61,56
7	69,98

**Tabla A.22.** RPM generados por las distintas velocidades del control remoto del sistema de dosificación a 5V.

<b>Velocidad del control remoto</b>	<b>RPM</b>
1	14,45
2	24,13
3	37,50
4	47,70
5	58,06
6	68,70
7	77,70

**Tabla A.23.** RPM generados por las distintas velocidades del control remoto del sistema de dosificación a 7.5V.

<b>Velocidad del control remoto</b>	<b>RPM</b>
1	24,03
2	39,13
3	56,05
4	73,10
5	91,00
6	105,39
7	121,79

**Tabla A.24.** RPM generados por las distintas velocidades del control remoto del sistema de dosificación a 9V.

<b>Velocidad del control remoto</b>	<b>RPM</b>
1	27,00
2	46,99
3	68,90
4	87,88
5	109,22
6	129,50
7	144,46

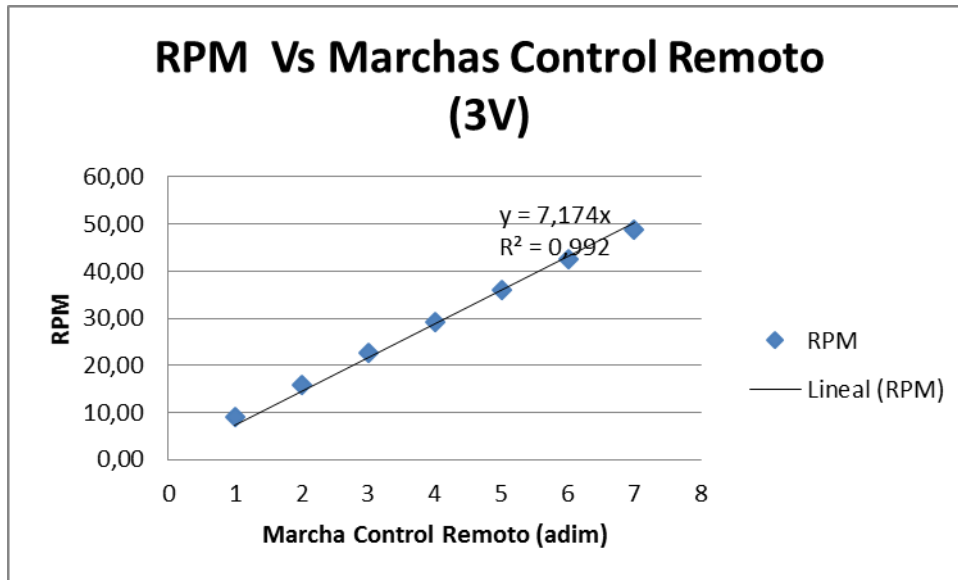
**Tabla A.25.** RPM generados por las distintas velocidades del control remoto del sistema de dosificación a 12V.

<b>Velocidad del control remoto</b>	<b>RPM</b>
1	39,97
2	65,00
3	94,75
4	121,95
5	149,88
6	175,44
7	203,62

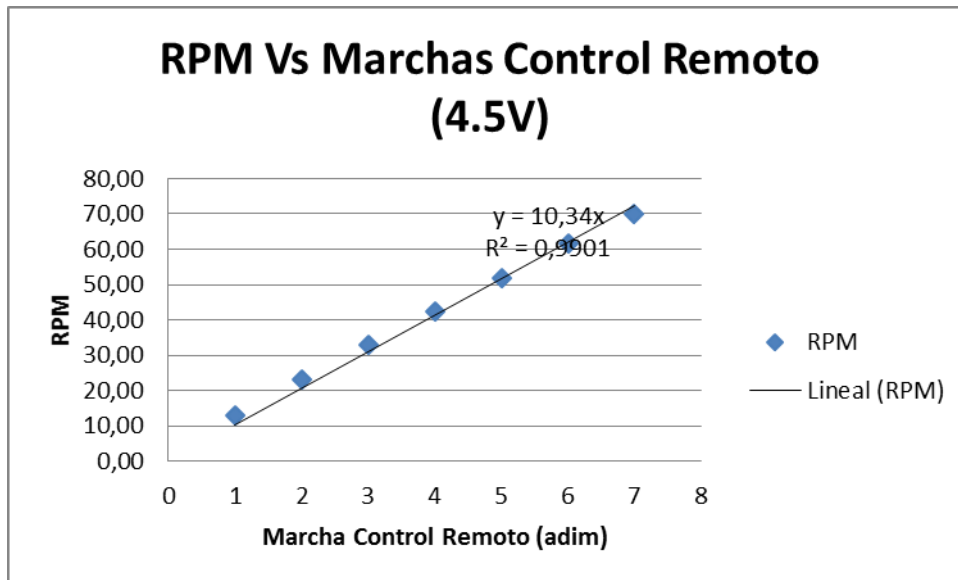
**Tabla A.26.** Presupuesto de las piezas de lego del modelo de dosificación con sus códigos, descripciones, No. de piezas necesarias, color, costo individual y costo total.

Codigo	Descripcion	No de Piezas	Color	Costo Individual (€)	Costo Total (€)
210.DAT	Baseplate 16 x 22	1	Gris Claro	3,65	3,65
4265A.DAT	Technic Bush 1/2 Type 1	9	Gris Claro	0,05	0,45
4716.DAT	Technic Worm Gear	16	Gris Claro	0,25	4
3009.DAT	Brick 1 x 6	4	Gris Oscuro	0,15	0,6
3010.DAT	Brick 1 x 4	4	Gris Oscuro	0,1	0,4
3046.DAT	Slope Brick 45 2 x 2 Double Concave	24	Gris Oscuro	0,31	7,44
3039.DAT	Slope Brick 45 2 x 2	2	Gris Claro	0,1	0,2
3037.DAT	Slope Brick 45 2 x 4	14	Gris Claro	0,15	2,1
3039.DAT	Slope Brick 45 2 x 2	4	Gris Claro	0,1	0,4
4445.DAT	Slope Brick 45 2 x 8	14	Gris Claro	0,45	6,3
3701.DAT	Technic Brick 1 x 4 with Holes	1	Amarillo	0,1	0,1
50450.DAT	Technic Axle 32	2	Negro	1,25	2,5
3648A.DAT	Technic Gear 24 Tooth New Style with Single Axle hole	1	Gris Claro	0,45	0,45
4019.DAT	Technic Gear 16 Tooth (Old Style with Round Holes)	1	Gris Claro	0,16	0,16
3703.DAT	Technic Brick 1 x 16 with Holes	13	Gris Claro	1,25	16,25
3673.DAT	Technic Pin	18	Gris Claro	0,05	0,9
3710.DAT	Plate 1 x 4	3	Amarillo	0,05	0,15
4162.DAT	Tile 1 x 8	12	Negro	0,15	1,8
3460.DAT	Plate 1 x 8	2	Gris Claro	0,2	0,4
3034.DAT	Plate 2 x 8	6	Gris Claro	0,15	0,9
3666.DAT	Plate 1 x 6	12	Gris Oscuro	0,08	0,96
3795.DAT	Plate 2 x 6	4	Gris Oscuro	0,18	0,72
2456.DAT	Brick 2 x 6	2	Gris Oscuro	0,2	0,4
3040B.DAT	Slope Brick 45 2 x 1	6	Gris Claro	0,05	0,3
3038.DAT	Slope Brick 45 2 x 3	6	Gris Claro	0,15	0,9
63864.DAT	Tile 1 x 3 with Groove	8	Negro	0,11	0,88
3021.DAT	Plate 2 x 3	4	Gris Claro	0,09	0,36
3623.DAT	Plate 1 x 3	2	Gris Oscuro	0,1	0,2
3460.DAT	Plate 1 x 8	10	Gris Oscuro	0,12	1,2
3710.DAT	Plate 1 x 4	8	Gris Oscuro	0,09	0,72
60479.DAT	Plate 1 x 12	2	Gris Oscuro	0,2	0,4
4519.DAT	Technic Axle 3	2	Negro	0,05	0,1
3069B.DAT	Tile 1 x 2 with Groove	1	Gris Claro	0,3	0,3
10928.DAT	Technic Gear 8 Tooth	1	Gris Oscuro	0,2	0,2
3023.DAT	Plate 1 x 2	10	Gris Claro	0,06	0,6
3004.DAT	Brick 1 x 2	4	Gris Claro	0,08	0,32
6636.DAT	Tile 1 x 6	1	Gris Claro	0,15	0,15
3894.DAT	Technic Brick 1 x 6 with Holes	2	Azul	0,1	0,2
3623.DAT	Plate 1 x 3	2	Gris Claro	0,08	0,16
4073.DAT	Plate 1 x 1 Round	2	Gris Claro	0,1	0,2
94925.DAT	Technic Gear 16 Tooth (New Style Reinforced)	1	Gris Claro	0,2	0,2
32269.DAT	Technic Gear 20 Tooth Double Bevel	1	Beige	0,35	0,35
2780.DAT	Technic Pin with Friction Ridges Lengthwise with Center Slots	18	Negro	0,03	0,54
6636.DAT	Tile 1 x 6	2	Negro	0,15	0,3
3035.DAT	Plate 4 x 8	2	Azul	0,25	0,5
3032.DAT	Plate 4 x 6	1	Gris Claro	0,2	0,2
3002.DAT	Brick 2 x 3	2	Gris Oscuro	0,08	0,16
3700.DAT	Technic Brick 1 x 2 with Hole	2	Gris Claro	0,05	0,1
3700.DAT	Technic Brick 1 x 2 with Hole	2	Amarillo	0,05	0,1
	Pilas Alcalinas AA	4		1,45	5,8
8293.DAT	Set de Motores Power Functions. Motor 9V (400 RPM)	1	Gris Oscuro	34,99	34,99
8884.DAT	Electric Power Functions IR Receiver	1	Gris Claro	23	23
64227.DAT	Electric, Power Functions IR Speed Remote Control Unit	1	Gris Claro	12,99	12,99
		278		TOTAL (€)	137,65

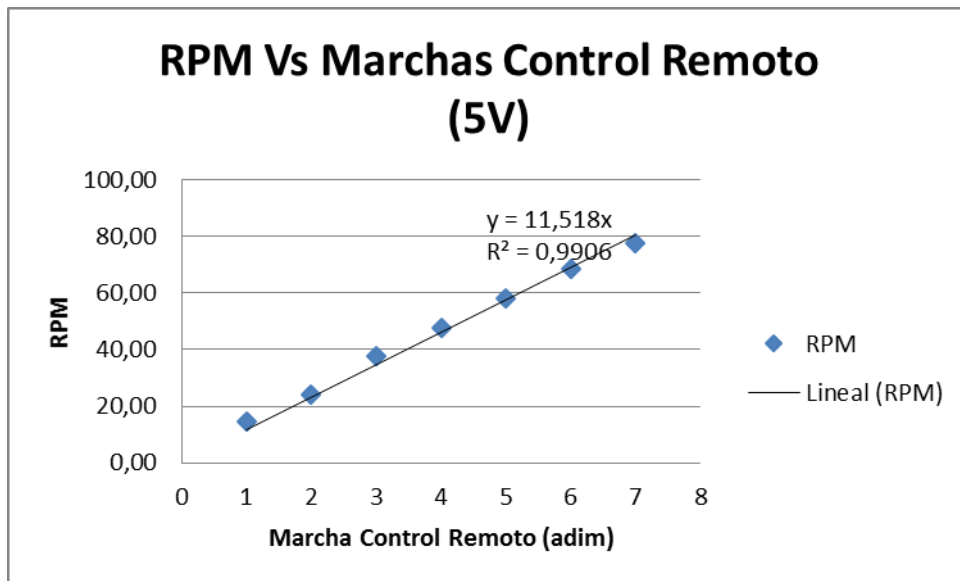
#### A.4. GRÁFICOS.



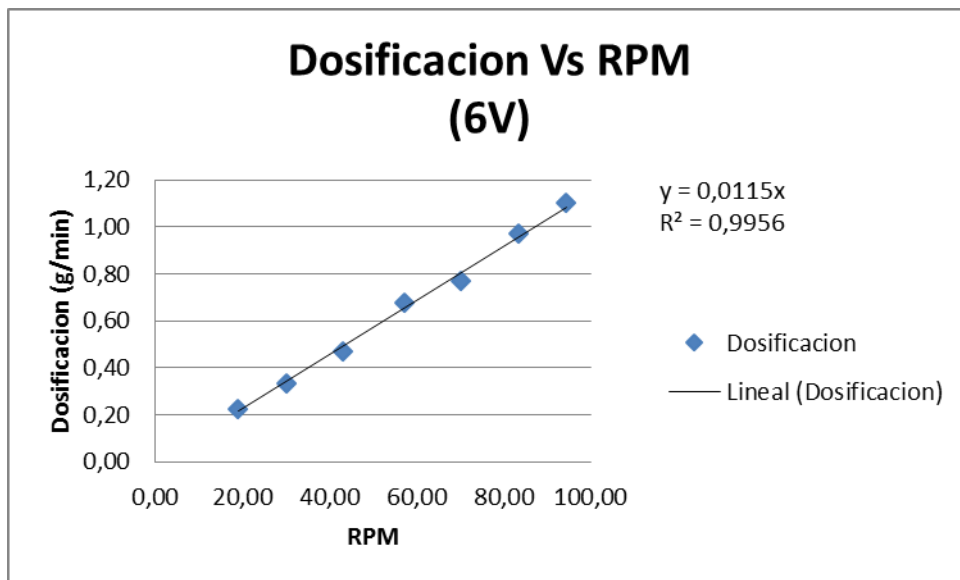
**Figura A.32.** RPM Vs Marchas del Control Remoto, cuando el motor se encuentra conectado al adaptador de corriente, y se selecciona un voltaje de trabajo de 3V.



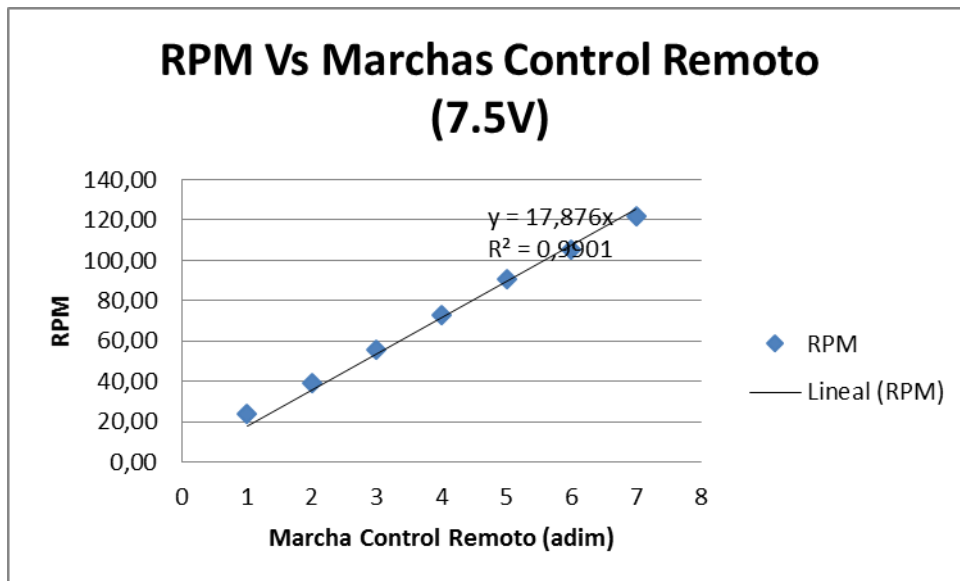
**Figura A.33.** RPM Vs Marchas del Control Remoto, cuando el motor se encuentra conectado al adaptador de corriente, y se selecciona un voltaje de trabajo de 4.5V.



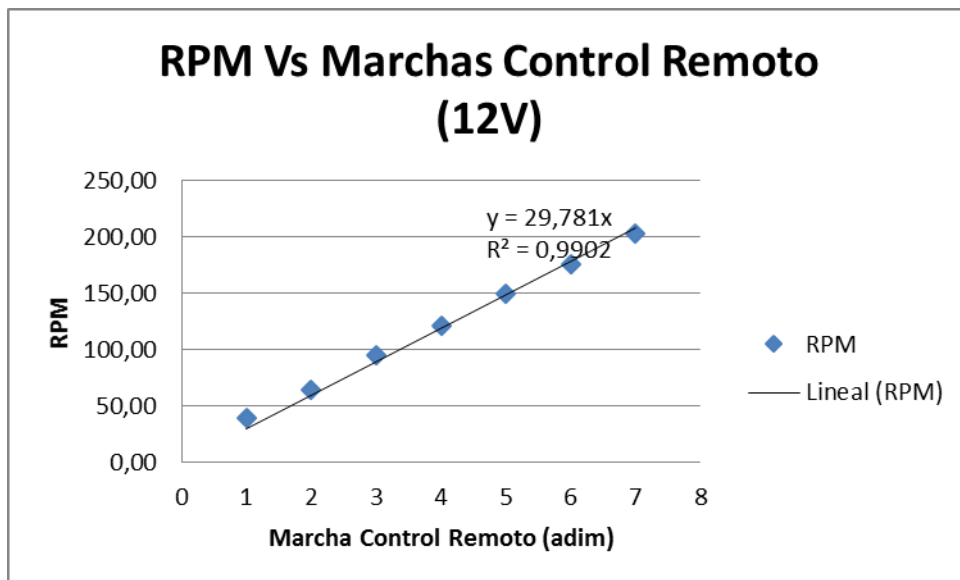
**Figura A.34.** RPM Vs Marchas del Control Remoto, cuando el motor se encuentra conectado al adaptador de corriente, y se selecciona un voltaje de trabajo de 5V.



**Figura A.35.** RPM Vs Marchas del Control Remoto, cuando el motor se encuentra conectado al adaptador de corriente, y se selecciona un voltaje de trabajo de 6V.

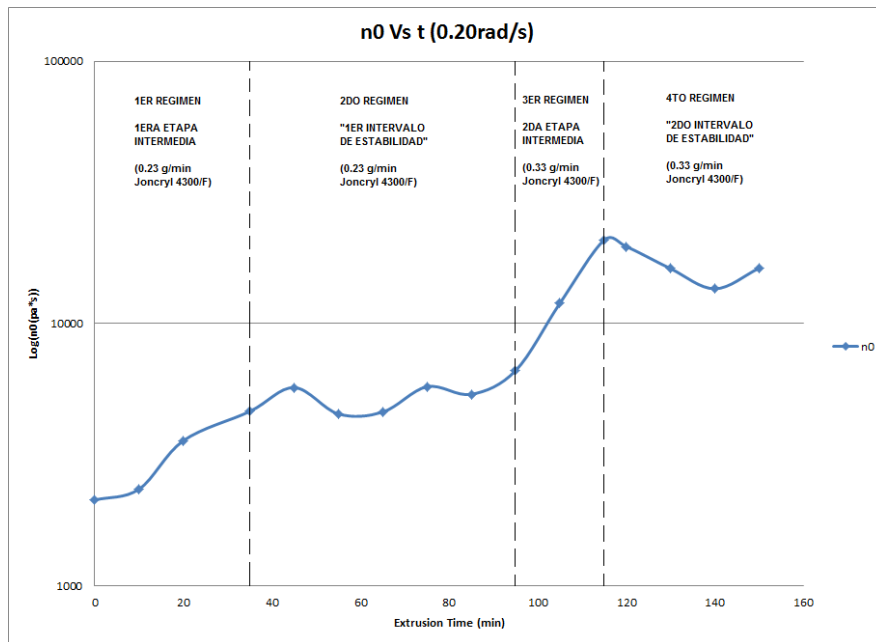


**Figura A.36.** RPM Vs Marchas del Control Remoto, cuando el motor se encuentra conectado al adaptador de corriente, y se selecciona un voltaje de trabajo de 7.5V.

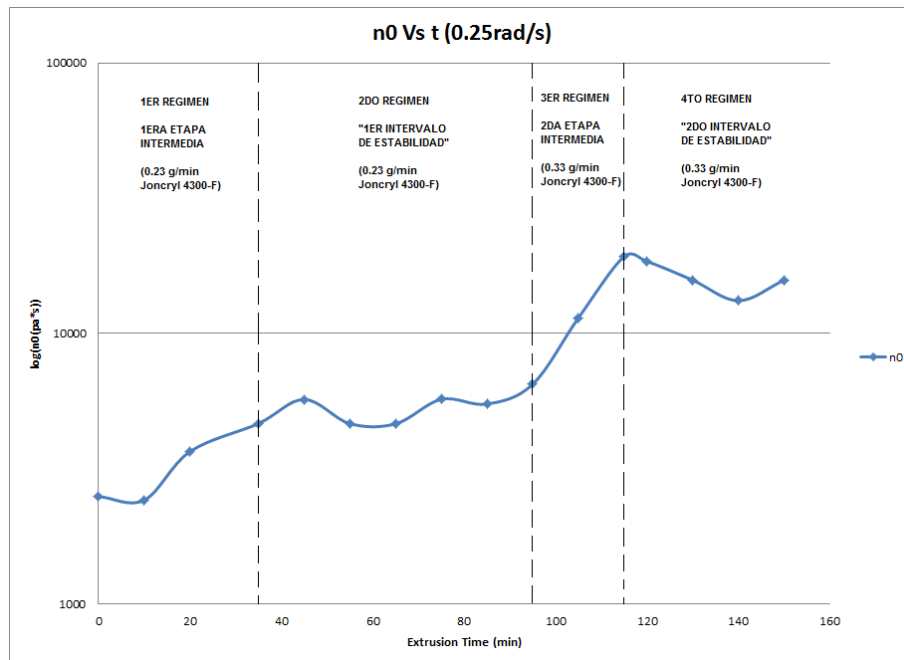


**Figura A.37.** RPM Vs Marchas del Control Remoto, cuando el motor se encuentra conectado al adaptador de corriente, y se selecciona un voltaje de trabajo de 12V.

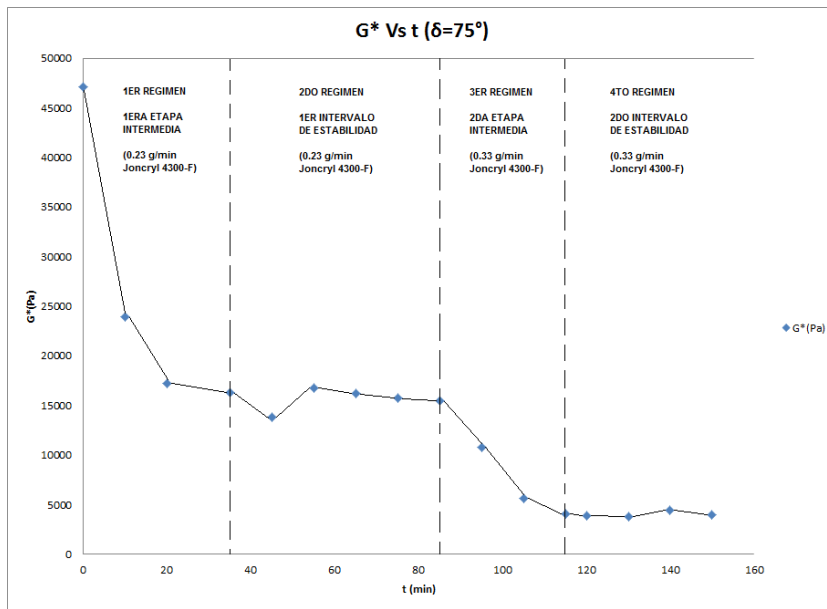




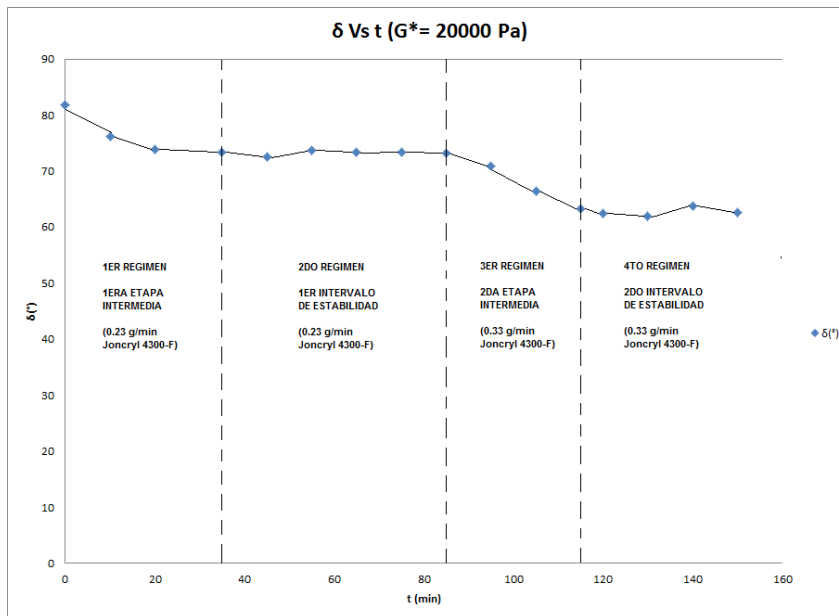
**Figura A.38.** Regímenes observados al graficar la viscosidad compleja (a 0.20 rad/s) contra el tiempo de extrusión.



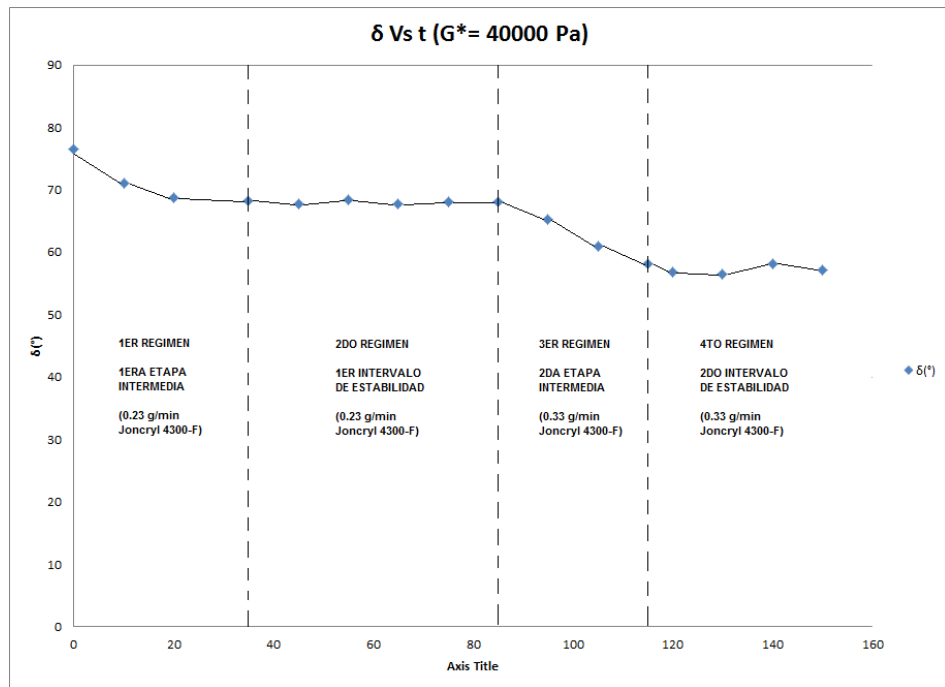
**Figura A.39.** Regímenes observados al graficar la viscosidad compleja (a 0.25 rad/s) contra el tiempo de extrusión.



**Figura A.40.** Regímenes observados en el gráfico del módulo complejo ( $G^*$ ), a un ángulo de fase fijo ( $\delta=75^\circ$ ), contra el tiempo de extrusión.



**Figura A.41.** Regímenes observados en el gráfico del ángulo de fase ( $\delta$ ), a un módulo complejo fijo ( $G^*=20000$  Pa), contra el tiempo de extrusión.



**Figura A.42.** Regímenes observados en el gráfico del ángulo de fase ( $\delta$ ), a un módulo complejo fijo ( $G^*=40000$  Pa), contra el tiempo de extrusión.