



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH  
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TRABAJO DE FINAL DE GRADO

**Grado en Ingeniería Química**

**POLÍMEROS COMPUESTOS CON MEMORIA DE FORMA A BASE DE PLA**



**Memoria y Anexos**

<b>Autor/a:</b>	OCÓN PAYÉS, GUILLERMO
<b>Director/a:</b>	ALEMAN LLANSO, CARLOS ENRIQUE
<b>Co-Director/a:</b>	MOLINA GARCIA, BRENDA GUADALUPE
<b>Convocatoria:</b>	SEPTIEMBRE 2021





## Resumen

En el presente trabajo se estudian y caracterizan compuestos con base en PLA (ácido poliláctico) y su propiedad de memoria de forma, para realizar la impresión de una pieza en 4D que sea capaz de adaptar y modelar su forma o estructura mediante la interacción con un estímulo térmico.

El estudio se ha estructurado en tres bloques consecutivos. En el primero se estudió el comportamiento generado por la adición de varios polímeros biocompatibles y biodegradables al PLA, caracterizando las propiedades de las mezclas generadas. Seguidamente, siguiendo la línea de estudio establecida en el primer bloque se estudia la mezcla binaria PLA-PCL a diferentes composiciones, caracterizando y definiendo su comportamiento frente a las propiedades relacionadas con la aplicación médica. Finalmente se genera un dispositivo mediante impresión 3D capaz de adaptar su forma o estructura mediante zonas móviles desarrolladas con un polímero de memoria de forma (SMP).

Se encontró que el biopolímero más adecuado en mezcla con PLA para la aplicación fue la PCL, por lo que se procedió al estudio a diferentes composiciones en peso. La mezcla binaria que presentó mejores resultados frente al “*Shape Memory*”, tiempo de respuesta al estímulo y características fisicoquímicas de carácter general (estructurales y térmicas) fue al 30% en peso de PCL. Finalmente se produjo un dispositivo mediante impresión 3D con el que se reportó un mejor comportamiento de las zonas móviles (producidas con SMP), reduciendo el tiempo de respuesta al estímulo alrededor de un 30% y recuperando su estructura inicial con mayor facilidad.

## Resum

En aquest treball s'estudien y caracteritzen compostos amb base de PLA (àcid polilàctic) i la seva propietat de memòria de forma, per a realitzar la impressió d'una peça en 4D que sigui capaç d'adaptar-se y modelar la seva forma o estructura mitjançant la interacció d'un estímul extern.

L'estudi s'ha estructurat en tres blocs consecutius. En el primer s'estudia el comportament generat per l'addició de diversos polímers biocompatibles i biodegradables al PLA, caracteritzant les propietats de les barreges generades. Seguidament seguint la línia d'estudi establerta al primer bloc s'estudia la barreja binària PLA-PCL a diferents composicions, caracteritzant i definint el seu comportament en front de les propietats relacionades amb l'aplicació mèdica. Finalment es genera un dispositiu mitjançant impressió 3D capaç d'adaptar la seva forma o estructura mitjançant les zones mòbils desenvolupades amb un polímer amb memòria de forma (SMP).

S'ha trobat que el biopolímer més adequat en barreja amb el PLA es la PCL, pel que es procedeix al estudi de les diferents composicions. La barreja binària que va presentar millor comportament en front del "Shape Memory", temps de resposta al estímul y característiques fisicoquímiques de caràcter general (estructurals i tèrmiques) va ésser al 30% en pes de PCL. Finalment es produeix el dispositiu mitjançant impressió 3D amb el que es va reportar un millor comportament de les zones mòbils (produïdes amb SMP reduint el temps de resposta al estímul al voltant d'un 30% i recuperant la seva estructura inicial amb més facilitat.

## **Abstract**

In this work we study and characterize PLA (polylactic acid) based composites and their shape memory property, in order to perform 4D printing of a part capable of adapting and modeling its shape or structure through the interaction with a thermal stimulus.

The study was structured in three consecutive blocks. In the first one, the behavior generated by the addition of several biocompatible and biodegradable polymers to PLA was studied, characterizing the properties of the generated mixtures. Then, following the line of study established in the first block, the PLA-PCL binary mixture is studied at different compositions, characterizing and defining its behavior with respect to the properties related to the medical application. Finally, a device is generated by 3D printing capable of adapting its shape or structure by means of mobile zones developed with a shape memory polymer (SMP).

It was found that the most suitable biopolymer in mixture with PLA for the application was PCL, so we proceeded to the study at different compositions in weight. The binary mixture that showed the best results in terms of "Shape Memory", response time to stimulus and general physicochemical characteristics (structural and thermal) was 30% by weight of PCL. Finally, a device was produced by 3D printing with which a better behavior of the mobile zones (produced with SMP) was reported, reducing the response time to the stimulus by about 30% and recovering its initial structure more easily.

## Glosario

**PLA** *Ácido poliláctico*

**PCL** *Policaprolactona*

**PBS** *Poli-Butilestireno*

**PEG** *Poli-Etilenglicol*

**FDM** *Modelado por deposición fundida o Fused Deposition Modeling*

**SMP** *Shape Memory Polymers – Polímeros con memoria de forma*

**FTIR** *Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier*

**PET-G** *Poliéster de glicol o Etilenglicol modificado*

**Tg** *Temperatura de transición vítrea*

**PLAc** *Ácido poliláctico comercializado por NatureWorks*

# Índice

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>RESUM</b>	<b>2</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>3</b>
<b>GLOSARIO</b>	<b>4</b>
<b>PREFACIO</b>	<b>1</b>
Motivación .....	1
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>2</b>
1.1. Impresión 3D .....	2
1.2. Impresión en 4D .....	3
1.3. “Shape Memory” y su aplicación médica .....	3
1.4. Ácido poliláctico - PLA .....	4
1.5. Biopolímeros y polímeros biodegradables .....	6
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>8</b>
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>9</b>
3.1. Materiales .....	9
3.2. Metodología .....	9
3.2.1. Metodología experimental bloque 1 .....	9
3.2.1.1. Preparación de las mezclas primarias .....	10
3.2.1.2. Producción de los films .....	10
3.2.2. Metodología experimental bloque 2 .....	12
3.2.2.1. Preparación de los compuestos extruidos .....	12
3.2.3. Metodología experimental bloque 3 .....	14
3.2.3.1. Impresión de los dispositivos .....	14
3.3. Técnicas de caracterización .....	16
<b>4. RESULTADOS</b>	<b>21</b>
4.1. Bloque 1 .....	21
4.2. Bloque 2 .....	29
4.3. Bloque 3 .....	42

---

<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES PARCIALES</b>	<b>48</b>
5.1.	Bloque 1 .....	48
5.2.	Bloque 2 .....	49
5.3.	Bloque 3 .....	50
<b>6.</b>	<b>IMPACTO AMBIENTAL</b>	<b>51</b>
	Impacto ambiental de la fase experimental.....	51
<b>7.</b>	<b>PRESUPUESTO Y ANÁLISIS ECONÓMICO</b>	<b>52</b>
<b>8.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>55</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>56</b>
	<b>ANEXO A</b>	<b>59</b>
	<b>ANEXO B</b>	<b>63</b>

## **Prefacio**

El propósito del trabajo engloba la selección y la caracterización de los polímeros más adecuados como componentes de un dispositivo médico inteligente el cual requiere propiedades tales como la memoria de forma, biodegradabilidad y biocompatibilidad.

El funcionamiento de dicho dispositivo médico se basa en la producción de una estructura inteligente capaz de adaptar su forma dentro del cuerpo humano mediante un estímulo térmico, funcionando como plataforma inteligente para la regeneración guiada de nervios periféricos.

## **Motivación**

Los polímeros son materiales muy polivalentes, adaptables y baratos capaces de trabajar en numerosos ambientes y condiciones, por lo que en las últimas dos décadas se ha globalizado y estandarizado su uso en una gran cantidad de sectores industriales, incluyendo su uso en el sector alimenticio, farmacéutico, automotriz, aeronáutico entre otros muchos. Un estudio altamente beneficiado con el estudio de materiales poliméricos es el sector médico, debido a que estos materiales son utilizados en innumerables aplicaciones como por ejemplo en equipamiento médico, prótesis, dispositivos de detección y/o tratamiento, componentes en equipos de diagnóstico e incluso como sistemas de liberación de fármacos

Actualmente, el estudio y entendimiento de materiales poliméricos es de vital importancia para el sector médico, dado que estos materiales juegan y jugarán un papel protagonista en el avance de la medicina

El presente proyecto de investigación engloba tanto el estudio como la generación, producción y evaluación de piezas o prototipos de estructuras de compuestos poliméricos, permitiendo poner en práctica los conocimientos adquiridos durante el grado estudiado, así como proporcionar muy buenas bases para la salida al mundo laboral.

# 1. Introducción

Los polímeros son sustancias compuestas por macromoléculas formadas por unidades más simples, los monómeros, que se enlazan entre sí mediante enlaces covalentes. La síntesis de estos materiales influye enormemente en las propiedades físicas y químicas, ya que según la disposición de las moléculas o cadenas que lo forman adquiere unas propiedades físicas y mecánicas únicas. Otro factor que afecta al producto polimérico final es la técnica de procesamiento utilizada, ya que esta influye enormemente en la disposición de las moléculas y cadenas que componen el material polimérico.

Existen numerosas técnicas para el procesamiento de los materiales poliméricos, entre las que cabe destacar la inyección, inyección por soplado, termoformado o por extrusión. Mediante esta última técnica, se ha desarrollado una novedosa e ingeniosa forma de trabajar y producir productos con polímeros: La impresión 3D o aditiva, que combina la extrusión con una fabricación laminar la cual permite trabajar piezas de alta complejidad con mayor facilidad.

## 1.1. Impresión 3D

La impresión 3D es un proceso de manufactura que está en constante desarrollo en la actualidad y permite fabricar objetos como prototipos, partes y piezas funcionales utilizando un proceso de fabricación aditiva. Existen diferentes métodos, en los cuales se utilizan diversos materiales en diferentes formatos.

Para realizar una impresión 3D es necesario un diseño asistido por ordenador (CAD) que realiza un mapeado de la estructura que se quiere diseñar, definiendo las trayectorias de la herramienta y de los extrusores que depositan el material. Mediante la fabricación aditiva o fabricación 3D, las piezas de elevada complejidad estructural se vuelven más fáciles de trabajar y producir gracias a la producción laminar de la pieza en cuestión.

Uno de los métodos más comunes y utilizados para la impresión 3D es el Modelado por Deposición Fundida o más conocido como FDM. Esta técnica siguiendo la tecnología de manufacturación aditiva por capas, produce los diseños generados por CAD mediante la extrusión y deposición de un material fundido en forma de filamento muy fino. Este extrusor sigue las trayectorias del mapeado definido por el CAD mediante un sistema de coordenadas ligado a la plancha de deposición, donde reposa la pieza hasta estar totalmente acabada. Por medio de movimientos rectilíneos en el plano, el material va generando capa a capa la forma de la pieza y cada pasada que hace el bloque del extrusor corresponde a una línea de material depositado, que se vincula a otra adyacente mediante la energía térmica del material semifundido extruido. Para lograr una pieza correctamente impresa es fundamental la

elección del material de impresión, debido a que esta técnica de procesado es sensible a la reología y temperatura de fusión del material en uso. Actualmente, en impresión por FDM es muy común utilizar materiales poliméricos como el ácido poliláctico (PLA), el polietilenglicol (PET) o el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), dado que a sus condiciones de trabajo y sus efectos en la pieza impresa ya han sido ampliamente estudiados. (Ehrmann, 2021)

## 1.2. Impresión en 4D

La impresión en 4D es el siguiente escalafón dentro del modelado y producción en impresión 3D. Esta técnica trata la generación de una pieza impresa en 3D que es capaz de modificar su forma o función reaccionando con el entorno o con un estímulo externo pudiendo doblarse, ensamblarse e incluso su modificar su tamaño. Este comportamiento se consigue utilizando los denominados “materiales inteligentes” que son aquellos capaces de permutar algunas de sus propiedades mediante la interacción con el medio o con un estímulo externo tales como la temperatura, el pH de una solución o medio, la humedad, luz, campos eléctricos y magnéticos entre otros. Actualmente el abanico de posibilidades en cuanto a los materiales disponibles con las características adecuadas para reaccionar a algún tipo de estímulo externo y puedan ser trabajados mediante impresión 3D no es muy amplia; mayoritariamente se usan polímeros con memoria de forma (PMF), hidrogeles o elastómeros de cristal líquido, logrando imprimir con gran detalle estructuras que son capaces de cambiar su estructura o forma inicial al ser sometidas a un estímulo externo controlado.

Esta nueva aplicación persigue principalmente el concepto de auto ensamblaje, proceso que ocurre a escala molecular en polímeros donde se generan estructuras muy complejas por adición de cadenas o moléculas sin ningún tipo de intervención humana. (M. Barletta, 2021)

## 1.3. “Shape Memory” y su aplicación médica

Desde el descubrimiento de un polímero con memoria de forma, el polietileno reticulado, por parte de *Ota* en la década de 1980 los polímeros con memoria de forma han atraído el interés tanto de científicos como en el sector industrial dado su amplio abanico de aplicaciones. Estos polímeros son capaces de recuperar su forma inicial posterior a una deformación aplicada, si se percibe un estímulo térmico. Con años de investigación se han encontrado muchos más estímulos que permiten activar estas propiedades, estos estímulos son: Luz, campos magnéticos, el valor del pH de una solución entre otros. (A. Lendlein, 2002)

Dependiendo del polímero, diversos mecanismos moleculares pueden ser responsables de la propiedad de la memoria de forma.

Este fenómeno, propiedad de algunos polímeros, ocurre debido a la separación bifásica entre: fase estacionaria o segmentos duros (en forma de gotas) y fase reversible o blanda. Los segmentos duros, típicamente en forma de gotas, funcionan como enlaces cruzados que contienen los polímeros reticulados y la cadena molecular pesada; ésta fase es la encargada de “recordar” la forma inicial del material. Por otro lado la fase reversible o blanda es la que funciona como interruptor o activador, permitiendo la deformación mediante el estímulo pertinente según el material utilizado. En las mezclas de polímeros a partir de un elastómero y un polímero interruptor cristalino con materiales inmiscibles, el estiramiento y la recuperación son proporcionados por el elastómero, mientras que el polímero interruptor define el rendimiento de fijación y recuperación. (Pilar Lafont Morgado, 2007)

Los SMP activados térmicamente han sido los más estudiados, entre los que se encuentra el PLA. Hasta la fecha, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de fusión ( $T_m$ ) son los dos parámetros críticos para el cambio de forma del SMP de respuesta térmica. Estos parámetros serán los que regirán los ensayos posteriores planteados para cuantificar la propiedad de la memoria de forma, siendo la  $T_g$  el valor al que se mantiene el baño térmico durante dichos ensayos.

En el campo de la medicina se han reportado numerosos casos de éxito donde la aplicación de SMP ha presentado excelentes comportamientos para solventar problemáticas o enfermedades comunes en la jerga médica. Entre los más estudiados encontramos los *stents autoexpandibles*, *suturas inteligentes* o *dispositivos liberadores de fármacos*. Una de las problemáticas más grandes, dado el ambiente en el que trabajan estos dispositivos es la temperatura de transición vítrea, la cuál debe ser algo superior a la temperatura corporal dado que si no es así no es posible manipular los dispositivos introducidos en el cuerpo desde el exterior. En el caso de los *stents autoexpandibles* no existe esta problemática, ya que se introducen con el fin de que con la misma temperatura corporal el dispositivo aumente de tamaño y evite obturaciones en las arterias, siendo estos permeables a su vez. Por ello la selección del polímero es sumamente importante dada la aplicación para la que se requiera su uso, que en el presente estudio deberá ser con una temperatura de transición superior, de unos 60°C, lo que permitirá crear una técnica de trabajo poco invasiva una vez introducido el dispositivo.

## 1.4. Ácido poliláctico - PLA

El ácido poliláctico o PLA, es un poliéster termoplástico que forma parte de los  $\alpha$ -hidroxiácidos, muy utilizados en el campo de la medicina o dermatología dadas sus propiedades compatibles con los procesos biológicos. Su precursor es el ácido láctico, una molécula que presenta quiralidad. El monómero del PLA es llamado lactido y se presenta en cuatro formas: L, D, meso y racémica. El ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanoico,  $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ ) contiene en su estructura un átomo de carbono

asimétrico (carbono quiral) y es el hidroxiaácido más sencillo que existe. Gracias a este átomo de carbono quiral y la presencia de grupos carboxilo e hidroxilo es considerado uno de los monómeros con más potencial, dado que puede sufrir una serie de conversiones químicas en productos de interés potencialmente útiles como el propilenglicol, ésteres de lactato, 2,3-pentano-diona, ácidos acrílicos y óxidos de propileno entre otros.

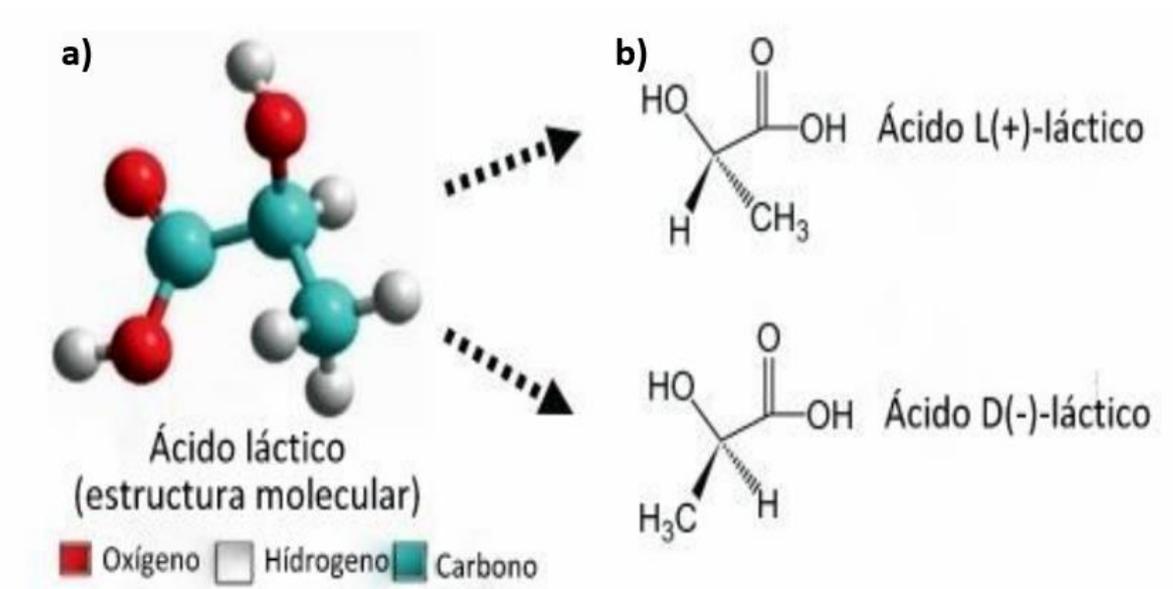


Ilustración 1 a) Estructura molecular ácido láctico b) Proyección de Fischer ácido láctico

Cabe destacar que el PLA posee también una mejor procesabilidad térmica que otros biopolímeros y requiere un 25% menos de energía de producción que otros polímeros derivados del petróleo.

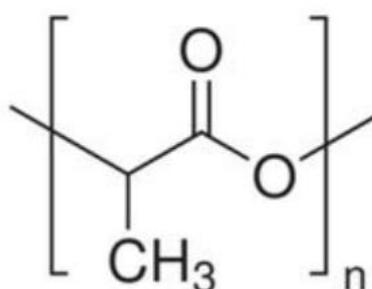


Ilustración 2 Unidad repetitiva de a molécula de PLA

Las propiedades del PLA, al igual que las de otros polímeros, dependen en su totalidad de las características y distribución molecular, así como la presencia de estructuras ordenadas, grado de cristalinidad, tamaño de esferulitas, morfología y la orientación de las cadenas que conforman el material. Por otra parte, uno de sus mayores atractivos es su biocompatibilidad al no producir residuos

o efectos tóxicos y cancerígenos, así como su biodegradabilidad completa mediante tratamiento enzimático. Mediante los procesos de polimerización es posible producir PLA totalmente amorfo o con hasta un 40% de cristalinidad en su estructura y, gracias a ello, sus propiedades y características cambiarán abriendo un amplio abanico de aplicaciones y usos. Sin embargo, también presenta ciertas propiedades limitantes, como su elevada fragilidad con menos de un 10% de alargamiento a rotura, o su lenta tasa de degradación mediante hidrólisis de grupos ésteres. Con el objetivo de contrarrestar estos inconvenientes, el presente proyecto busca modificar el PLA con otros biopolímeros o polímeros biodegradables que permitan mantener su biocompatibilidad, propiedad de memoria de forma y facilidad de impresión 3D. (Liliana Serna, 2003)

## 1.5. Biopolímeros y polímeros biodegradables

La biocompatibilidad es un término derivado del prefijo bio- (del griego *Bioo*) y de la palabra compatibilidad (“capacidad de estar con”). Los biomateriales son sustancias que han sido diseñadas para interactuar o simplemente para no ser rechazadas por los sistemas biológicos con propósito médico, ya sea terapéutico o de diagnóstico. Esta rama de la ingeniería de materiales nos permite estudiar y modelar materiales que convivan en sincronía con el ser vivo en cuestión, siendo aplicados en campos médicos en forma de prótesis, implantes o sistemas para la dosificación paulatina de fármacos.

Por su parte, los polímeros biodegradables son aquellos capaces de descomponerse en moléculas simples como el dióxido de carbono, metano, agua, compuestos inorgánicos y biomasa mediante la acción enzimática de microorganismos formando abono el cual puede utilizarse para acondicionar terrenos pobres o ser reutilizado por el organismo biológico en cuestión, usándolo como reactivo o parte de sus reacciones químicas o simplemente ser gestionado y expulsado. En la actualidad, muchos materiales biodegradables obtenidos a partir de recursos derivados del petróleo también son bioplásticos como por ejemplo la PCL. (Fan Ji, 2019)

Entre los materiales biodegradables se suelen tener en cuenta cuatro grupos según su composición química, origen y método de síntesis, siendo solo tres (a, b y c) los obtenidos a partir de recursos renovables:

- I. El primer grupo incluye los polímeros extraídos de la biomasa como los polisacáridos, pectinas, quitosano, carragenina, almidón (trigo, maíz, patatas), celulosa, proteínas y lípidos, de animales, la caseína, el suero, colágeno/gelatina y de las plantas la soja y el gluten.
- II. El segundo grupo se obtiene mediante la síntesis química clásica utilizando monómeros derivados de la biomasa para producir polímeros biodegradables como el ácido poliláctico (PLA).

- III. El tercer grupo corresponde a polímeros generados a partir de la fermentación natural o por bacterias genéticamente modificadas tales como el poli(hidroxicanoato) (PHA) y poli(hidroxitirato) (PHB).
- IV. En el cuarto grupo, los polímeros son obtenidos por síntesis química a partir de recursos fósiles como por ejemplo la poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), Succinato de polibutileno (PBS), poli(trimetiltereftalato) (PTT).
- V. El presente trabajo se centra en el diseño, fabricación y estudio de una estructura 4D impresa mediante la técnica de FDM, formada por placas de PET-G y unidas con un PMF a base de PLA modificado con PCL, PBS o PEG. (Liliana Serna, 2003)

## 2. Objetivos

El objetivo general de este proyecto es el procesado y caracterización de polímeros compuestos bicompatibles, biodegradables y con la propiedad del “*Shape memory*” para el desarrollo de un dispositivo médico inteligente capaz de cambiar su forma mediante un estímulo térmico, diseñado para funcionar como plataforma en la regeneración de nervios periféricos.

Específicamente, los objetivos del trabajo son:

- Estudio, caracterización y selección de un material de un material compuesto, a base de PLA, bicompatible, biodegradable y con “*shape memory*”.
- Evaluación de propiedades en compuestos con diferentes relaciones PLA:PCL procesados *vía* extrusión.
- Diseño y selección de los materiales adecuados para el prototipo planteado.
- Impresión 3D del dispositivo médico inteligente.
- Analizar la funcionalidad de la plataforma inteligente obtenida con impresión 4D.

## 3. Materiales y métodos

En el presente apartado se detallan los materiales utilizados, se desglosa en 3 bloques el procedimiento experimental que se realizó para obtener o procesar los materiales en estudio y, se describen las diferentes técnicas de caracterización empleadas.

### 3.1. Materiales

A continuación se presentan los polímeros y sustancias utilizadas durante la metodología experimental seguida durante la realización del proyecto, así como la procedencia de estos y su pureza si aplica.

PLA 2002D ([Natureworks](#)), PLA comercial ([Bnc3D](#)), PET-G comercial ([Bnc3D](#)), PBS (Mn= 69,785 donado por el centro catalán del plástico-CCP), PCL (Mn= 80,000, comprado a Sigma-Aldrich), PEG - 20000 (adquirido de Fisher Scientific), PET-G (Bcn3D, ), Diclorometano (HPLC grade, adquirido de FISHER CHEMICAL), Dulbecco's Phosphate Buffered Saline (PBS, adquirido de SIGMA ALDRICH - D5652/10L), Lipase from *Rhizopus oryzae* powder (light Brown adquirido de SIGMA ALDRICH - 80612/25G – Description:  $\geq 30$  U/mg), Methanol (HPLC grade adquirido de FISHER CHEMICAL - M/4056/17 – MW=32,04 – CAS= 67-56-1 - UN1230), Sodium Azide (99% extra pura, adquirido de Natrium 99% - ACROS ORGANICS).

### 3.2. Metodología

La metodología diseñada para este proyecto de investigación fue dividida en 2 bloques para la preparación de materiales compuestos a base de PLA, un tercer bloque para el procesado de dicho compuesto y, la descripción de las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de los materiales y el prototipo desarrollado.

#### 3.2.1. Metodología experimental bloque 1

Con el objetivo de mejorar las principales limitantes del PLA, el bloque 1 se diseñó tomando como referencia numerosos estudios que reportan la fusión del PLA con cuatro polímeros biodegradables y biocompatibles: la PCL, el PEG y el PBS.

### 3.2.1.1. Preparación de las mezclas primarias

Previo a la producción de los *films* o películas que será descrita a continuación, es necesario preparar y avituallar los materiales. Inicialmente se pulverizaron los cuatro polímeros en estudio (PLA, PCL, PEG y PBS) empleando una moladora de café, la cual contaba con un juego de aspas permutables con distintas formas, sin embargo, dado que los materiales que se pretendían pulverizar no tiene la misma densidad ni características que el café, para lo que fue diseñado el equipo, se tuvieron que aplicar diversas condiciones de operación para los diferentes materiales.

En el caso del PLA y PEG fueron necesarios ciclos continuos de molienda de cinco a diez segundos hasta que se logró la consistencia de un polvo fino. Para el PBS se usó la técnica conocida como crio-fractura, que consiste en enfriar el material con nitrógeno líquido, reduciendo la energía de la estructura atómica del material al mínimo para facilitar la pulverización de este, dicho proceso requirió de varios ciclos de enfriamiento con nitrógeno líquido y de molienda hasta que se consiguió una consistencia análoga a la conseguida en el PLA y el PEG. En el caso del PCL no fue posible su molienda con ninguno de los procedimientos anteriores, por lo cual se buscó una metodología alterna en la que el PCL fue disuelto en el solvente apolar DiCloroMetano (DCM), para seguidamente precipitarlo con metanol y conseguir al cabo de unos días en reposo una separación de fases. El material obtenido fue filtrado y secado antes de su crio-fractura. Los diferentes polímeros obtenidos en forma de polvo fino fueron liofilizados durante tres días con el fin de extraer algún residuo líquido generado.

Una vez conseguido un tamaño de partícula adecuado en todos los materiales en estudio, se procedió al mezclado de los polímeros mediante agitación magnética a 500 rpm durante 24 horas. Siempre manteniendo el PLA como elemento principal, se preparan mezclas de PLA-PEG, PLA-PBS y PLA-PCL con una composición del 30% en peso para el material añadido y un 70% de PLA en todos los casos.

### 3.2.1.2. Producción de los films

Una vez preparadas las mezclas pulverizadas se procedió con la síntesis de los films mediante la técnica del "Hot Press" o prensado en caliente, utilizando un molde metálico de 4 x 6 cm de superficie interior y una prensa hidráulica con planchas calefactoras.

Se utilizó equipos de la marca Specac, siendo la prensa el modelo Atlas® Manual Hydraulic Press 15T & 25T y el controlador de temperatura modelo Atlas® Water Cooled Heated Platens, Ilustración 3.

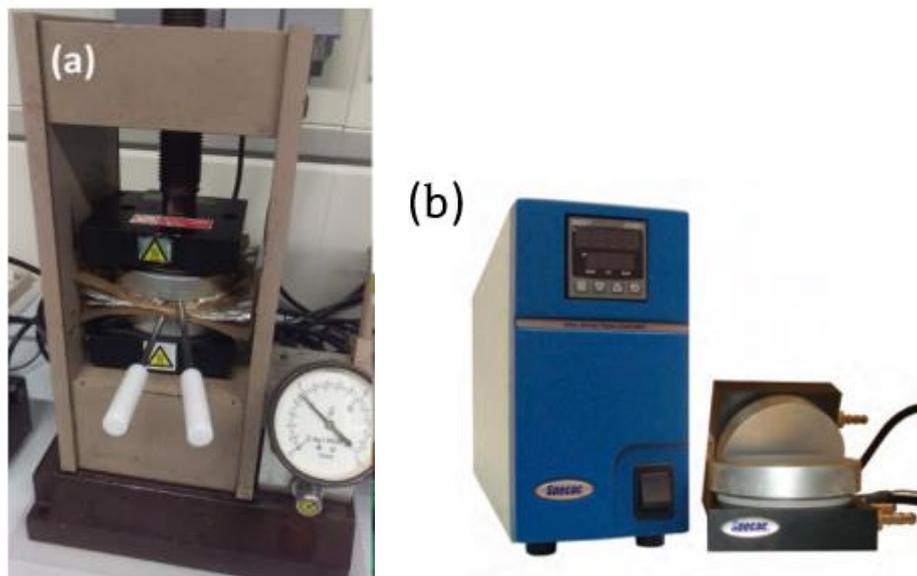


Ilustración 3 a) Prensa hidráulica b) Controlador de temperatura

Cabe destacar la importancia que presentan las condiciones y parámetros escogidos para la metodología diseñada frente a la síntesis de los films:

- I. La temperatura escogida para la calefacción es superior a la  $T^a$  de fusión del PLA (160°C), el PBS, el PEG y la PCL, así como inferior a la  $T^a$  de degradación (aprox. 350°C), dado que se pretende fundir y mezclar los polímeros sin producir degradación de estos. Asimismo, es algo superior a los valores nominales de  $T^a$  de fusión de los polímeros mencionados, dado que la transmisión de la energía y la velocidad de difusión se alejan del ideal, por lo que se escogen valores ligeramente más altos para asegurar la correcta fusión de los polímeros.
- II. Los resultados empíricos obtenidos de los ensayos realizados muestran la necesidad de aplicar una pre-carga de cinco toneladas durante 2,5 minutos previa a la carga de siete toneladas y media también durante 2,5 min, con el fin de evitar defectos superficiales y la correcta distribución del material a lo largo de su superficie.
- III. Es de vital importancia respetar el tiempo de operación de cada ciclo, especialmente del primero de ellos, dado que es el que permite la fusión de los polímeros y para conseguir dicho cambio de estado se requiere de un tiempo suficiente tal que las velocidades de difusión térmicas sean semejantes en los materiales que componen la mezcla para asegurar una buena disposición y composición de la muestra sintetizada a lo largo de su volumen.

Se pesaron partidas de dos gramos de material para cada condición, es decir PLA-PEG, PLA-PBS o PLA-PCL, y se procedió con la metodología descrita a continuación:

- I. Distribución del material sobre el molde de forma homogénea con el fin de no crear desigualdades en la distribución del material a lo largo de su superficie.
- II. Disposición del molde entre dos hojas de teflón con el fin de evitar adherencias indeseadas y pérdidas de material. Sin carga durante cinco minutos a una  $T^a$  constante de 180°C.
- III. Seguidamente se aplica una carga de cinco toneladas sobre el film por la prensa durante dos minutos y medio. La presión aplicada es de carácter uniaxial.
- IV. Por último, se aumenta nuevamente la presión hasta siete toneladas y media durante dos minutos y medio más.
- V. Una vez finalizado el ciclo de prensado en caliente, se retira la carga y el molde junto con las láminas de teflón. Se deja enfriar a  $T^a$  ambiente para no generar deformaciones, tensiones o alteraciones en la estructura o superficie del film producido. Finalmente se retira con ayuda de una cuchilla afilada y se recortan los bordes eliminando imperfecciones generadas por el proceso de producción.

### 3.2.2. Metodología experimental bloque 2

Partiendo de los resultados y conclusiones obtenidos del bloque anterior, se procedió a la obtención de compuestos poliméricos PLA-PCL vía extrusión a diferentes composiciones en peso, buscando obtener mezclas inmiscibles con las que se espera mejorar el comportamiento respecto a su propiedad de memoria de forma y al tiempo de respuesta al estímulo externo principalmente.

#### 3.2.2.1. Preparación de los compuestos extruidos

En el presente bloque se prepararon materiales compuestos con tres concentraciones distintas 90-10, 70-30 y 50-50 porcentaje en peso de PLA-PCL, respectivamente. Para llevar a cabo la extrusión se dispuso de una extrusora *Haake Minilab* con control de altas temperaturas, presión y mezclado mecánico con pernos helicoidales cónicos, Ilustración 4. La carga máxima que admite este equipo es de diez gramos, por lo que las cantidades de los pellets de cada polímero se calculó en función de esta especificación máxima de peso.

El proceso de extrusión se realiza por etapas, resumidas a continuación:

- I. Pre-calentado del equipo a la temperatura fija de 180°C.
- II. Carga del material en el pistón hidráulico hasta alcanzar una presión del circuito de 3 bares.
- III. Iniciar el giro de los pernos a una velocidad de 100 rev/min durante tres minutos.

- IV. Extrae material compuesto extruido utilizando una boquilla de geometría circular de 2.5mm a una velocidad de 25 rev/min

Si a la salida del circuito, donde se extrae el material mezclado, se aplica una fuerza axial que tire del material se consiguen productos de alta homogeneidad en cuanto a su forma. Desgraciadamente el equipo utilizado no disponía de tal montaje y el material se retiró manualmente, generando imperfecciones de forma, por lo que posteriormente se acopió para su uso en la impresora 3D de BCN3D usada para la impresión del prototipo.



Ilustración 4 Haake MiniLab equipo de extrusión mecánico

Una vez procesados los diferentes compuestos PLA-PCL, se preparan films utilizando la técnica del “Hot Press” con las condiciones descritas en el bloque 1.

### 3.2.3. Metodología experimental bloque 3

Una vez seleccionada la mezcla binaria, que cumple mejor con las características y comportamientos esperados para el prototipo de estructura diseñada se procedió a la impresión del modelo a escala con una impresora 3D de la marca *BCN3D*, la cual trabaja bajo las directrices “*FDM*” o Modelado por deposición fundida.

Estructuralmente la pieza contendrá dos materiales, un material de impresión estándar muy utilizado y comercializado por la marca, el PET-G y PLA comercial o la mezcla binaria de PLA-PCL 30% obtenida en el bloque 2. El PLA comercial o la mezcla binaria PLA-PCL 30% formarán las partes móviles de la estructura diseñada, mientras que el PET-G formará la matriz de unión rígida.

La mezcla extruida en forma cilíndrica debió avituallarse con el fin de adecuarla para trabajar con el equipo de impresión que se disponía. Esta preparación se basó en descartar todos los puntos del hilo producido por extrusión que excedieran el diámetro nominal del material de carga ofrecido por la empresa (2.85mm), dado que las unidades extrusoras disponen de una entrada de carga de material donde están las resistencias que ofrecen la energía térmica necesaria para su fundición y estas no acepta grosores superiores a los ya mencionados.

#### 3.2.3.1. Impresión de los dispositivos

El primer paso para la impresión 3D fue diseñar un modelo bien definido para el cual se utilizó el software SolidWorks, dicho diseño fue realizado en su totalidad siguiendo las directrices previamente establecidas para la finalidad y aplicación médica propuestas. Seguidamente se establecieron las condiciones de impresión mediante el software *CURA*, Ilustración 5.

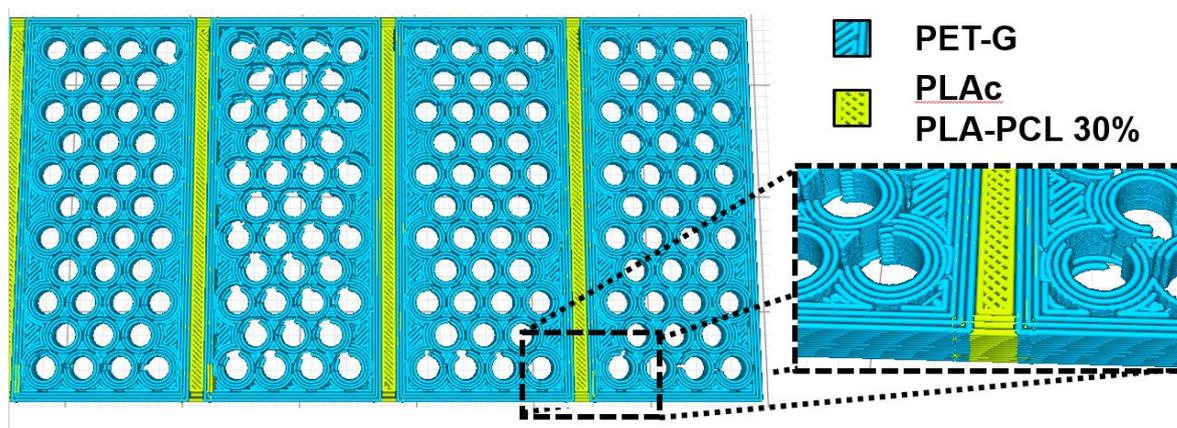


Ilustración 5 Diseño parcial del prototipo en CURA. Sección ampliada detalle

Las condiciones de impresión establecidas en *CURA* para la impresión del dispositivo se definen a continuación:

- I. Altura de las láminas de 0,1 mm.
- II. Parámetros de malla: Solapado de volúmenes habilitado y solapado de mallas fusionadas a 0,8 mm.
- III. Ancho de las paredes de 0,2 mm.
- IV. Ocultado de costuras habilitado.
- V. La densidad del patrón se define linear con un 20% de densidad de relleno.
- VI. La temperatura de trabajo se establece a 220°C

Los prototipos PLA/PET-G y PLA-PCL30%/PET-G, fueron impresos con iguales condiciones de impresión. El filamento PLA-PCL30% obtenido por extrusión, descrito en el bloque 2, fue previamente cargado de manera manual en una de las unidades extrusoras de la impresora, Ilustración 6.

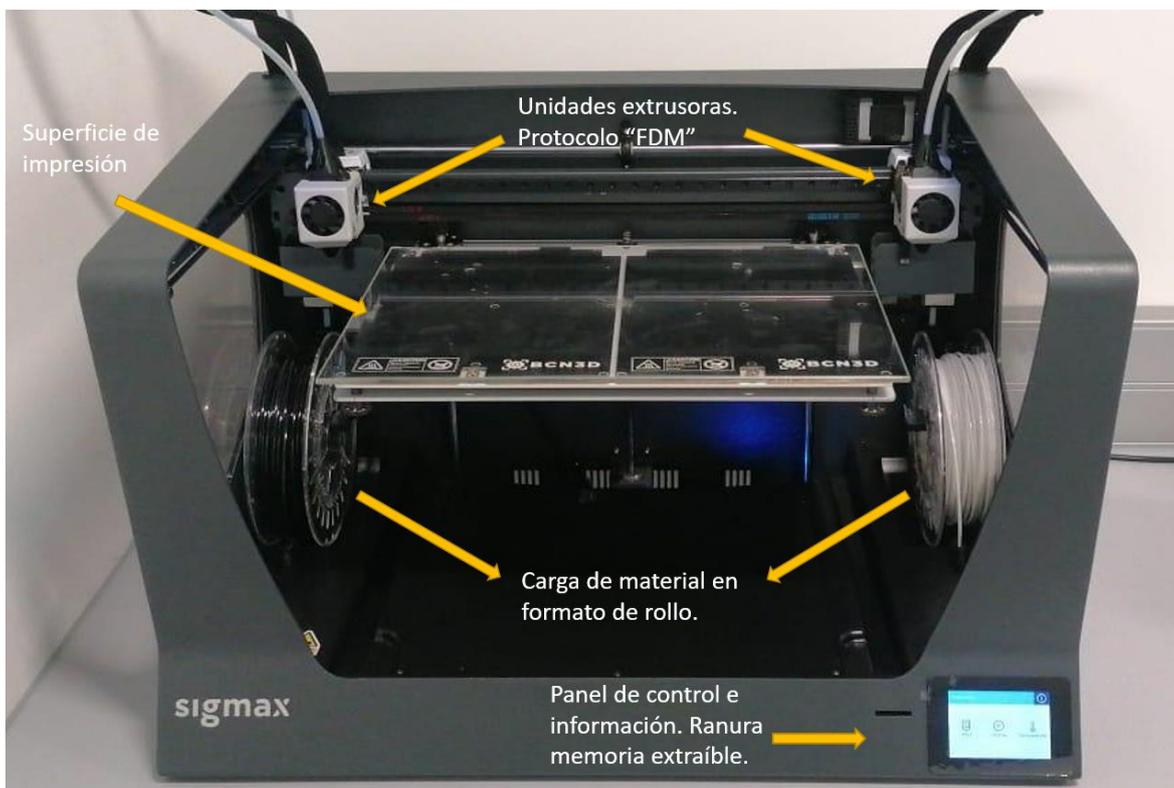


Ilustración 6 Impresora 3D SIGMAX de bcn3D

Se realizaron hasta tres impresiones del prototipo con PLA/PET-G y una con PLA-PCL30%/PET-G.

### 3.3. Técnicas de caracterización

A continuación, se presentan las distintas técnicas de caracterización que se han utilizado en el presente proyecto. Dichas técnicas se realizaron con el fin evaluar los materiales utilizados como los datos experimentales obtenidos entre sí.

Para la selección de las probetas utilizadas en los ensayos presentados a continuación se han considerado los siguientes factores para conseguir un muestreo y abarcar toda la población de muestras producidas. Estas consideraciones son:

- **Representatividad estadística**  
Deben ser elegidas una serie de probetas representativas de los productos producidos. Estas deberán representar las características del conjunto completo.
- **Selección aleatoria**  
Se escogerán aleatoriamente muestras de diferentes zonas de los productos que conforman el conjunto.
- **Selección adecuada**  
En el caso de zonas con roturas o fallo se considerará dicha zona con el fin de tratar de identificar la posible causa del fallo.

La **espectroscopia de absorción de infrarrojo** que se basa en la detección de la radiación IR generada por las moléculas excitadas en vibración para comprobar la calidad y composición de los materiales de estudio que posteriormente compondrán las muestras puestas bajo estudio. Cada molécula presente en el material absorberá luz en un espectro tal que la energía incidente sea igual a la necesaria para generar una transición vibracional en dicha molécula. Por ello cada molécula, en función de su composición, disposición y cantidad de enlaces presentes provocará la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo, lo que nos permitirá evaluar la composición atómica de cada uno de los materiales usados. Dichas longitudes de onda específicas se pueden entender como “huellas dactilares”, lo que permite identificar qué moléculas conforman la sustancia bajo estudio. El equipo utilizado fue un *espectrómetro Jasco 4100*, con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , un rango entre  $600$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  y 64 escaneos para cada medición.

El ensayo que mide el **ángulo de contacto** entre un líquido y una superficie permite estudiar la compatibilidad de los materiales frente al agua, es decir, su comportamiento hidrofóbico o hidrofílico en su superficie. Para este estudio se utilizó el equipo de la marca *Dataphysics* modelo *OCA 15EC*.

El **ensayo de tracción-deformación** es de los más utilizados con el fin de conocer numerosas propiedades mecánicas de los materiales, tales como la resistencia, el límite de elasticidad y

características de ductilidad (alargamiento y estricción) que son necesarias para realizar una correcta selección de los materiales o para juzgar su calidad. Dicho ensayo consiste en someter una porción de material (probeta, Ilustración 7) a un esfuerzo axial de intensidad gradualmente creciente hasta provocar la rotura. El equipo utilizado para llevar a cabo los ensayos en este proyecto es un Zwick Roell de la serie zwickiLine Z2.5-TM1S, que soporta fuerzas de hasta 5kN (Vicent Fombuena Borràs, 2016). Como parte del conjunto de operación se utiliza una bomba de vacío que proporciona presión al sistema de sujeción y permite a las mordazas sujetar firmemente la probeta. La separación inicial entre mordazas se establece en 10mm sin precarga inicial y una velocidad de trabajo de 10mm/min.

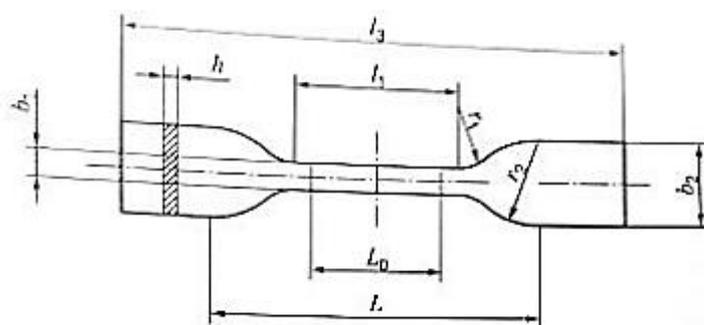


Ilustración 7 Probeta Standard para ensayo tensión-deformación

	Dimensiones	5B [mm]
$l_3$	Longitud total	> 35
$b_2$	Anchura de los extremos	$6 \pm 0.5$
$l_1$	Longitud de la parte estrecha de cares paralelas	$12 \pm 0.5$
$b_1$	Anchura de la parte estrecha	$2 \pm 0.1$
$r_1$	Radio pequeño	$3 \pm 0.1$
$r_2$	Radio grande	$3 \pm 0.1$
$L$	Distancia inicial entre las mordazas	$20 \pm 2$
$L_0$	Longitud de referencia	$10 \pm 0.2$
$h$	Espeor	$1 \pm 0.1$
<b>NOTA:</b> El tipus de probeta 5B és semblant al tipus 5 de la Norma ISO 527-3 i representa el tipus 4 de la Norma ISO 37.		

Tabla 1 Dimensiones probeta Standard para ensayos tensión-deformación

Para cuantificar cualitativa y cuantitativamente la propiedad del “*Shape Memory*” o memoria de forma, se recortaron con ayuda de una guillotina tres secciones rectangulares de 0,5 x 4 cm para cada material o mezcla, los cuales fueron expuestos a una serie de ciclos de calentamiento y enfriamiento alternativamente descritos a continuación.

- I. Toma de medidas y fotografías de la disposición inicial de la muestra. Se establece el punto cero con el que se medirá la deformación adquirida para cada ciclo con ayuda de la tabla milimetrada.
- II. Ciclo de calentamiento con baño maría a 60°C durante 60 segundos. Una vez la muestra adquiere la temperatura de transición vítrea se retira del baño y se aplica la deformación en forma de espiral con ayuda de una varilla de vidrio (Ilustración 8). Inmediatamente sumergimos en agua a Tº ambiente durante otros 60 segundos para conservar y fijar la estructura reticular adquirida, con lo que conserva la forma adoptada. Se documenta fotográficamente la forma de la pieza una vez enfriada y secada sobre la tabla milimetrada.



*Ilustración 8 Aplicación de la deformación sobre las muestras en el ensayo*

- III. Se introduce nuevamente la muestra deformada al baño térmico (ciclo de calentamiento) donde se observa el despliegue de la misma, tratando de recuperar su forma inicial. Pasados 60 segundos, se retira del baño caliente y se introduce de nuevo en el baño frío para conservar la forma adquirida gracias al aumento de la temperatura interna de la muestra con el baño térmico. Se toman fotografías nuevamente con el fin de, posteriormente, medir la desviación respecto la forma inicial mediante el software *ImageJ*, que permite medir ángulos y distancias trazando figuras encima de fotografías existentes. Estos trazos se realizan entre la muestra y las horizontales de la tabla milimetrada sobre la cual se lleva a cabo el reportaje fotográfico.
- IV. Una vez realizado el ciclo completo “heat-cold-heat” se obtienen valores numéricos que permiten cuantificar y valorar el comportamiento de cada muestra por ciclo. Dicho ciclo se repite un total de tres veces para cada muestra. Posteriormente los resultados se presentan

como medias de los tres ensayos realizados para cada una y sus respectivas desviaciones estándar entre las tres repeticiones con el fin de medir la repetitividad y calidad del ensayo realizado.

Para los ciclos de calentamientos se utilizó un contenedor de agua a 60°C controlado con un placa calefactora acondicionada con un sensor eléctrico formado por un termopar, Ilustración 9.

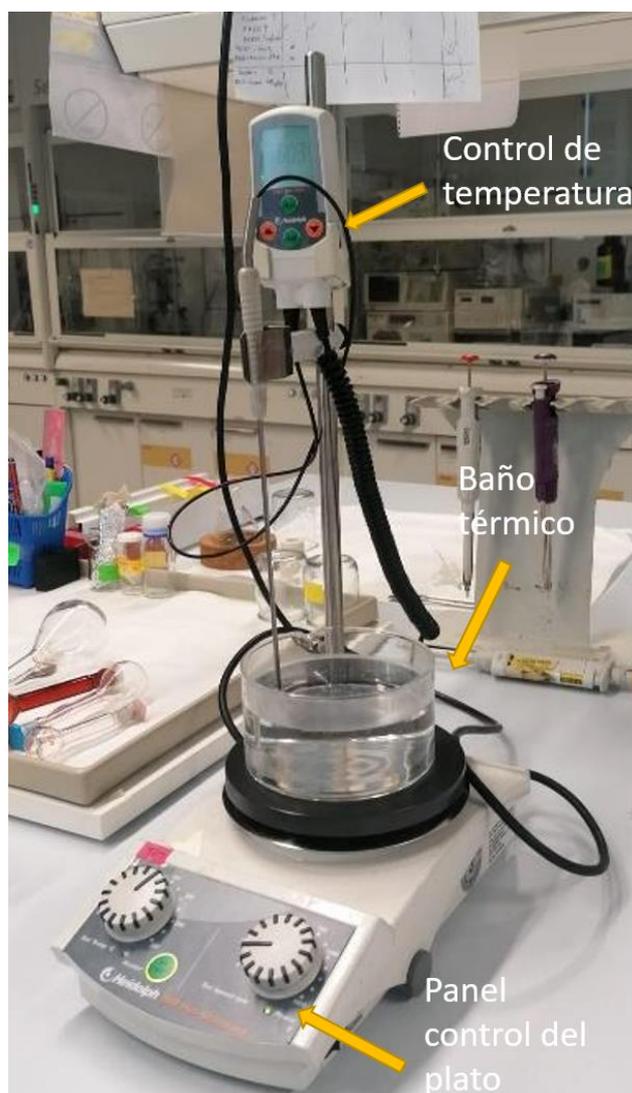


Ilustración 9 Montaje agitador magnético con calefacción y control de temperatura

La **termogravimetría (TGA)** es parte de un conjunto de análisis térmicos que han sido desarrollados para identificar, medir y cuantificar los cambios fisicoquímicos que sufren los materiales bajo variaciones controladas de temperatura. Esta técnica, combinada con otros métodos térmicos, provee una fuente de información no solo térmica sino también química, lo que le otorga una elevada

importancia cuando se trata de caracterizar compuestos o materiales. Para este estudio se empleó el equipo *Q50 Thermogravimetric analyser of TA Instrument* con flujo de gas nitrógeno seco, mientras que las condiciones de operación de dicho ensayo fueron 10°C/min desde 30°C hasta una temperatura máxima de 600°C. El equilibrado se realizó a 25°C. Tanto la isoterma como el final de ciclo se fijó a 0 minutos y cero respectivamente. Las partidas de las muestras puestas bajo estudio fueron de 5mg cada una.

La **calorimetría diferencial de barrido (DSC)**, como parte del conjunto de análisis térmicos, es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando se somete a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas. El instrumento utilizado fue un *TA Instrument Q100 series (New Castle, DE, USA)* equipado con un equipo de refrigeración y un software de análisis universal. Muestras aproximadamente de 5 mg, tomadas de las secciones centrales de las muestras sintetizadas, se introdujeron en las probetas de aluminio para proceder con el ensayo. (S. SURIÑACH, 1992)

Dichas muestras fueron calentadas desde 25°C hasta 200°C con objeto de borrar la historia térmica del polímero. Posteriormente fueron enfriadas para finalmente volver a ser recalentadas. El proceso descrito siguió las condiciones de operación descritas a continuación para cada una de los materiales analizados:

- I. Las condiciones para el PLA fueron de 10°C/min de incremento, tanto durante los ciclos de recocido como de enfriamiento, hasta 200°C como temperatura máxima y -50°C como mínima. La isoterma se fijó a 1.00 min y el equilibrado se realizó a 25°C.
- II. Para el resto de polímeros o mezclas binarias se fijó el mismo incremento de 10°C/min, tanto en el recocido como en el enfriamiento, hasta 200°C como máximo y -80°C como mínimo. La isoterma se fijó en 1.00 min y el equilibrado a 20°C.

Para el estudio de la **degradación** de los materiales escogidos en el ambiente enzimático y vivo donde se espera que trabajen se plantea un ensayo de degradación usando enzimas tipo “Lipase” en solución con “Azida de Sodio” y “Succinato de Polibutileno”. Esta solución se usó como medio enzimático con el fin de estudiar la degradabilidad de los materiales escogidos. El procedimiento experimental comprendía el cambio de solución cada vez que se retiraba dicho líquido de los tubos Eppendorf que contienen las muestras (1 ml por Eppendorf, muestras de 0,5 x 0,5 cm) y un secado en horno seco a 37°C durante 48h previo al pesaje. Se representa el tanto por ciento de la masa perdida respecto a la inicial frente a los días en solución. Los períodos de tiempo donde la solución enzimática trabaja junto con las muestras en cuestión lo hace en una cámara de degradación acelerada con las siguientes condiciones de operación: Temperatura constante, agitación a 60 rpm y aireada. (González, 2016)

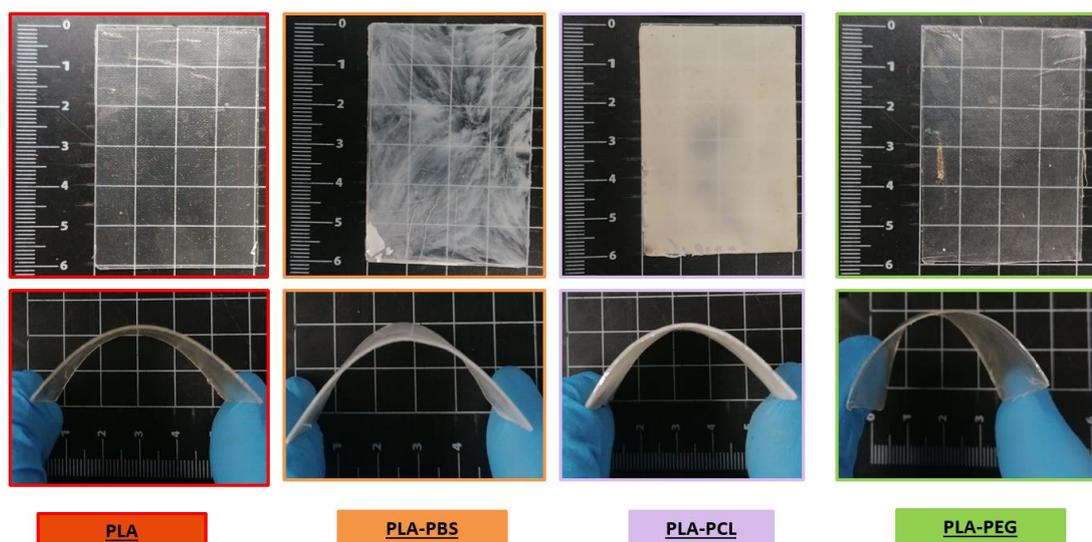
## 4. Resultados

En el presente apartado se presentan los resultados, valores y el reportaje fotográfico realizado durante el procedimiento experimental, justificando en cada caso los valores o resultados obtenidos.

### 4.1. Bloque 1

En el primer bloque se estudió y caracterizó la adición de polímeros biocompatibles al PLA con el fin de mejorar las características y propiedades limitantes del PLA puro. Los films sintetizados, PLA referencia, PLA-PBS, PLA-PCL y PLA-PEG, fueron puestos bajo estudio con el fin de evaluar y analizar cualitativa y cuantitativamente las características y propiedades de dichas mezclas primarias.

Debido al método de preparación de las mezclas por molienda, previo al prensado en caliente, se obtuvieron películas poco homogéneas, ya que el mezclado se realizó mecánicamente y el pulverizado de los materiales puros no fue suficientemente eficaz como para generar homogeneidad en el polvo. Este defecto durante la producción puede ser observado en las fotos del Reportaje 1, donde puede notarse más claramente en la película de PLA-PBS, donde se observan estrías de distintos colores, donde se identifican zonas con alta concentración de PBS (zonas más blancas) mientras que en otra contigua se observan altas concentraciones de PLA (zonas más transparentes). Para el resto de las muestras este efecto no es tan notorio, logrando un film de PLA-PCL homogéneo de color blanco característico del PCL, y películas PLA-PEG con una apariencia completamente homogénea.



Reportaje 1 Películas sintetizadas por "Hot Press" bloque 1. Mezclas binarias al 70% en peso de PLA.

Una vez sintetizadas las muestras se procede a cortar secciones de 0,5 x 4 cm para la realización del resto de ensayos y caracterizaciones.

En el **ensayo del análisis de espectro FTIR** se identifican las moléculas y grupos funcionales característicos de cada uno de los polímeros de estudio, con el fin de comprobar su calidad y composición para poder ofrecer unas conclusiones robustas una vez obtenidos los valores experimentales de la metodología experimental diseñada. Para el primer bloque se analizaron tanto los polímeros puros como las mezclas binarias primarias planteadas, como puede verse en Figura 1, donde se indican los principales grupos funcionales de cada material.

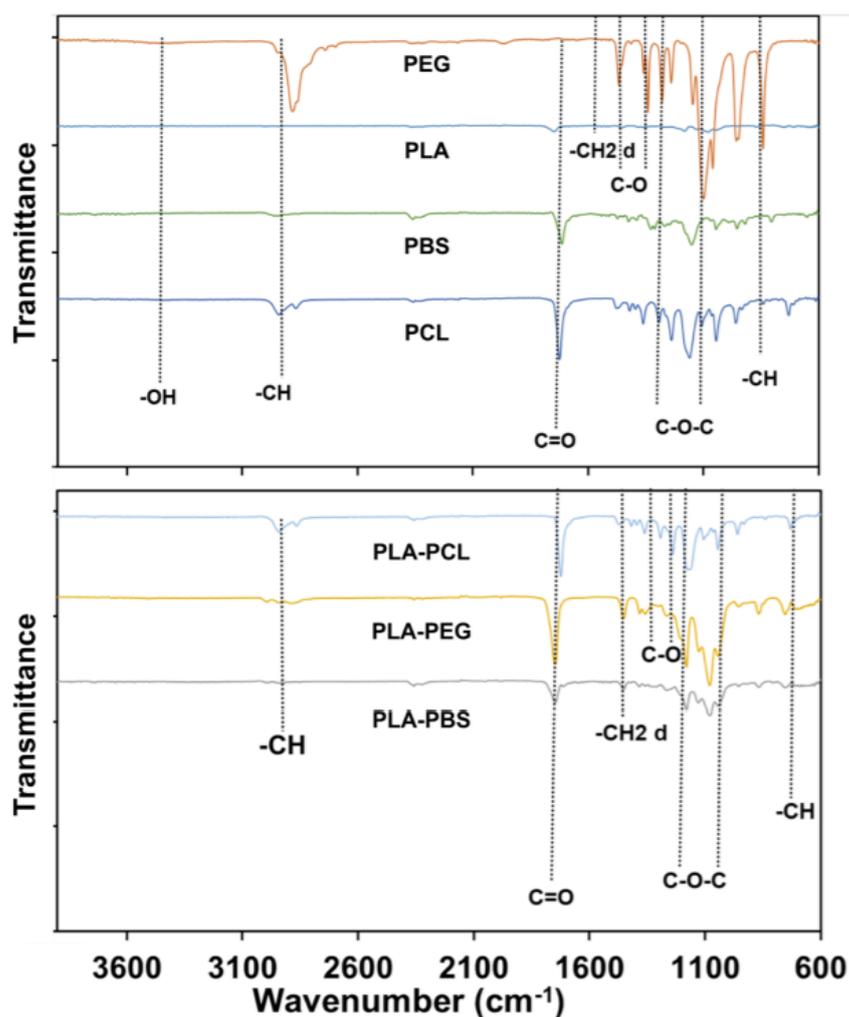


Figura 1 Espectros FT-IR del PEG, PLA, PBS, PCL, y de los compuestos PLA-PCL, PLA-PEG y PLA-PBS

Se obtuvieron los espectros de cada uno de los biopolímeros, estableciendo así los picos característicos de los grupos funcionales de cada uno de los compuesto; entre estos el grupo carbonilo (C=O), el cual se encuentra en un rango de longitud de onda de 1750 a 1715  $1/\text{cm}$ , el grupo OH ácido de 2500 a 3300

cm<sup>-1</sup>, grupo éster en el rango 1050 a 1300. Contrastando la información conocida sobre las longitudes de onda que ocupan los grupos funcionales y moléculas ya conocidas para cada uno de estos polímeros podemos corroborar su composición, así como disposición molecular. (Martínez, 2017)

Con el ensayo del **ángulo de contacto (WCA)** se pretendía definir el comportamiento de los polímeros bajo estudio en presencia del agua, caracterizando su comportamiento en su superficie. Se disponen los datos experimentales obtenidos en gráficos junto con su desviación estándar generada del promedio de 10 mediciones para cada ensayo. Véase Figura 2.

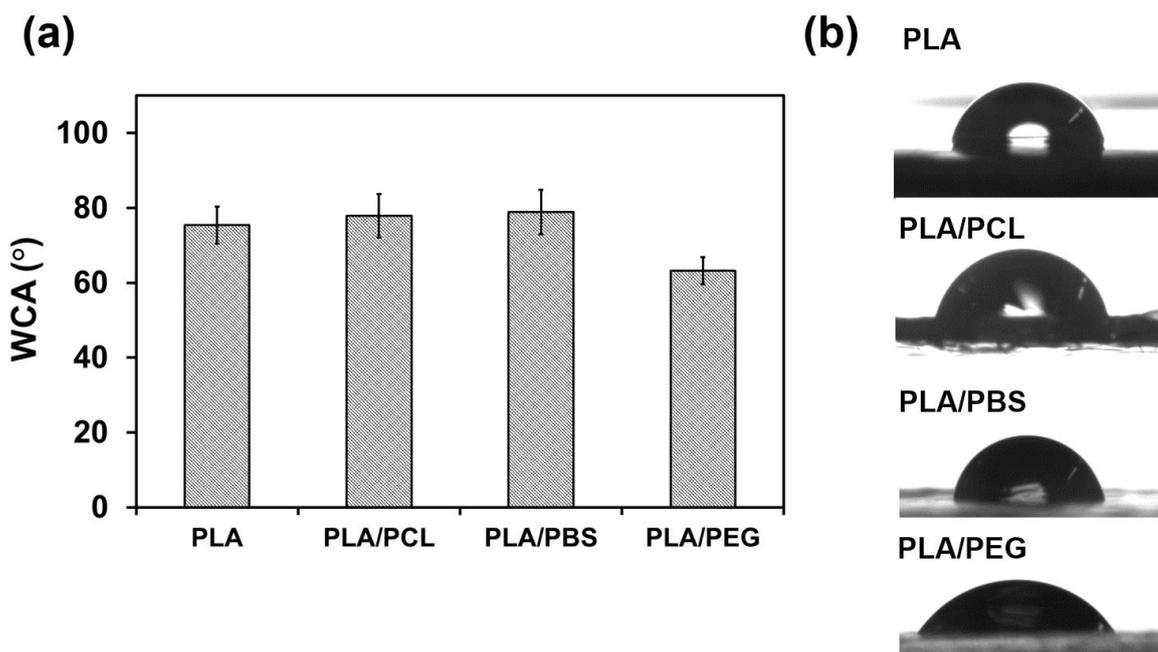


Figura 2 a) Media de los ángulos ensayo WCA bloque 1. b) Reportaje deposición gota de agua sobre la superficie del respectivo material.

En la Figura 2, se observan valores desde los 80° a los 90° para los ángulos formados entre la superficie de los materiales y la gota depositada sobre ellos, así como desviaciones estándar pequeñas entre estos. Con los datos experimentales obtenidos se comprueba la hidrofobicidad de los polímeros estudiados. Cabe destacar que debido al proceso de fabricación seguido durante el primer bloque se generaron numerosos defectos superficiales en las muestras sintetizadas, por lo que la presencia de porosidades genera rugosidades que modifican la interacción del líquido en estudio y la superficie de la muestra.

Los principales resultados cuantitativos del **ensayo de tensión-deformación** realizado para el primer bloque se resumen en la Tabla 2. El módulo de Young (E), la fuerza axial máxima hasta rotura y la

elongación máxima sufrida hasta fractura son tres parámetros que permiten cuantificar y evaluar un material de forma muy rigurosa.

Muestra	<i>n</i>	<i>E</i> (Mpa)	<i>F</i> máx. (Mpa)	$\epsilon$ - Rotura (%)
PLA	7	2200 ± 200	54.27 ± 2.15	3.71 ± 0.89
PLA-PEG	6	1070 ± 230	45.95 ± 4.71	8.07 ± 1.93
<b>PLA-PCL</b>	<b>6</b>	<b>910 ± 140</b>	<b>27.23 ± 6.23</b>	<b>5.28 ± 1.22</b>
PLA-PBS	8	700 ± 70	34.42 ± 12.53	10.46 ± 4.47

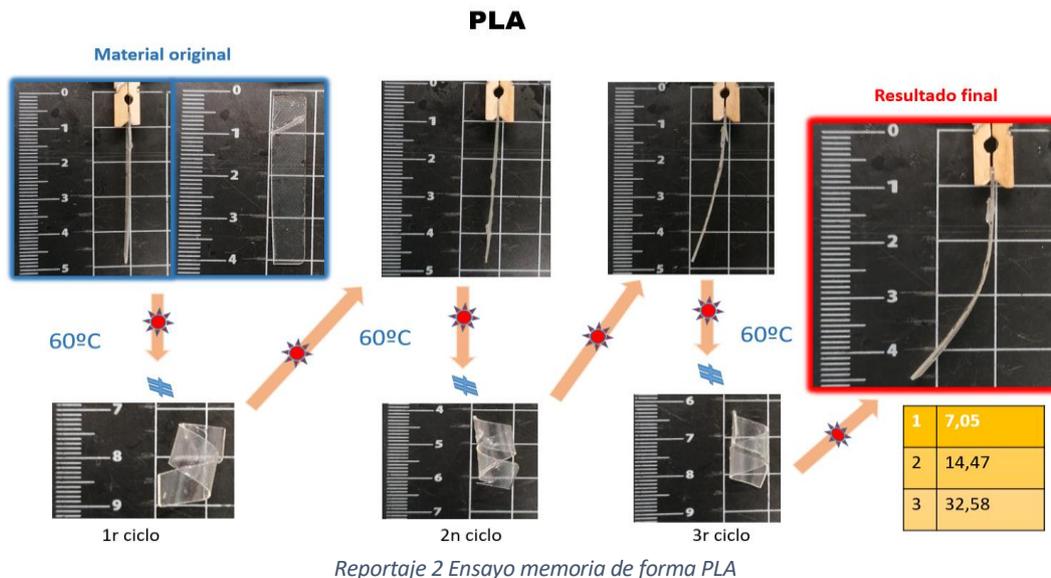
Tabla 2 Promedio resultados ensayo tensión-deformación (*n*= número de muestras evaluadas).

Se resalta la mezcla binaria PLA-PCL dado que presenta valores del módulo de Young (*E*) cercanos a los requeridos para las condiciones de trabajo de deformación-recuperación sobre las que se pretende que trabaje el dispositivo diseñado.

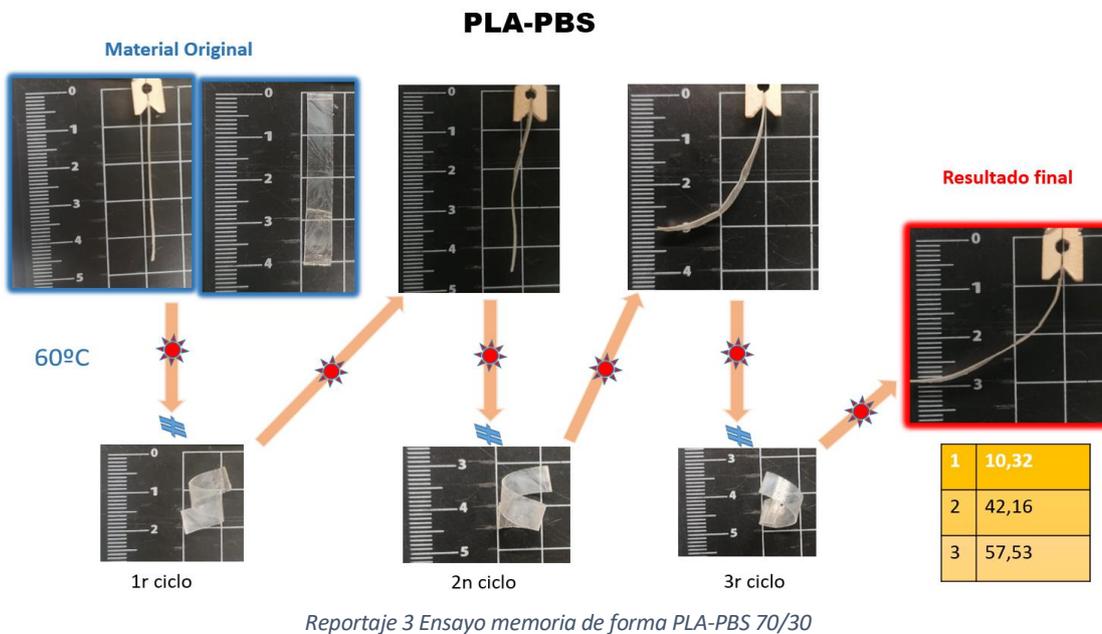
Para la **caracterización del “Shape Memory”** se presentan uno de los tres reportajes fotográficos realizados para cada uno de los materiales o mezclas binarias, siendo estos los más significativos en cada caso.

Para el primer bloque se caracterizó el PLA puro, seguido de la adición del resto de biopolímeros generando mezclas binarias entre estos. Las flechas visibles en los reportajes indican ciclos de calentamiento, donde una vez aplicada la deformación o generando la recuperación, se disponía la muestra en el recipiente de agua fría, siendo estos los ciclos fríos donde se fija la forma conseguida. En la parte inferior derecha puede observarse una tabla que contiene los ángulos generados respecto la horizontal, es decir, la desviación generada por cada ciclo de deformación-recuperación.

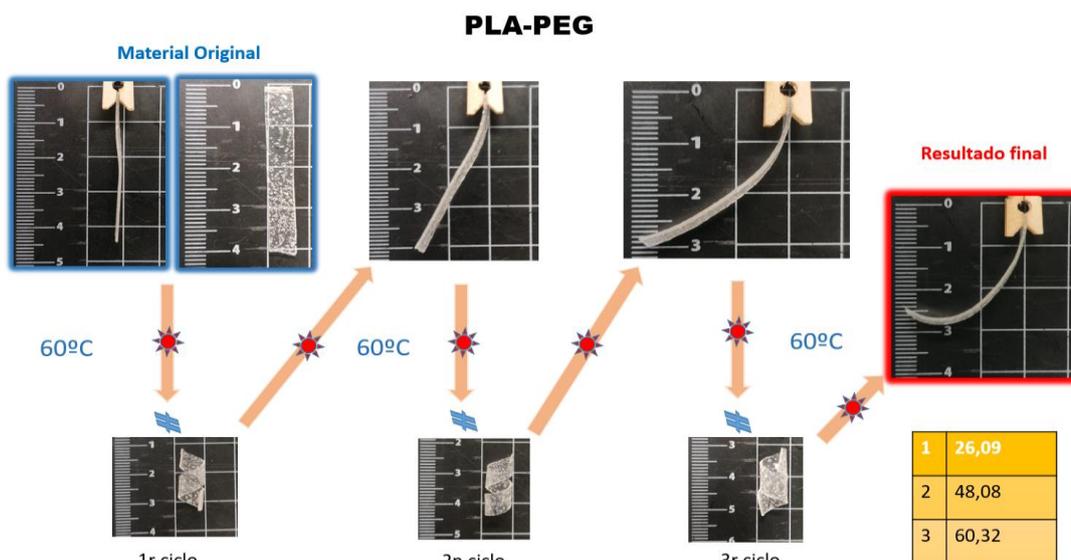
En el caso del PLA se puede observar un comportamiento muy positivo frente a la propiedad de la memoria de forma, ya que la desviación adquirida se duplica para cada ciclo que se aplica. Por otro lado, cabe destacar que la recuperación después del primer ciclo de calentamiento es sumamente baja a la par que uniforme a lo largo de toda su sección. Para los dos siguientes ciclos se observa una deformación más notable para la mitad de la sección inferior, permaneciendo la otra mitad con poca desviación respecto la horizontal. Esto se debe a la aplicación manual de la fuerza de deformación alrededor de la varilla de cristal: Aunque se establezca una metodología fiable y continua, la repetitividad de un usuario humano jamás será siquiera parecida a la producida por una máquina, las cuales cuentan con un margen de error muchísimo menor. Si la deformación hubiese sido aplicada mediante un dispositivo electrónico regulado, la deformación adquirida por la muestra sería más uniforme a lo largo de su sección.



Para el ensayo con la mezcla al 30% en peso de PBS (Reportaje 3) se observa una deformación mucho mayor, cuadruplicándose del primer al segundo ciclo, por lo que no presenta una recuperación aceptable respecto su punto de partida. Por otra parte, después del primer ciclo de calentamiento para la recuperación de su forma inicial, se distorsionó totalmente la forma recta de la muestra, obteniendo formas curvadas desiguales a lo largo de toda su sección, hecho que ocurre en todos los ciclos y para cada uno de los tres ensayos realizados.



Para la mezcla PLA-PEG se observan numerosos defectos superficiales debido al proceso de fabricación y la preparación previa mediante molienda de los materiales primarios de fabricación. Por otra parte, no presenta un buen comportamiento frente a la recuperación de su disposición inicial, generando ángulos respecto la horizontal muy grandes, así como la desviación estándar obtenida por los ensayos realizados, tal como se puede ver también en la Tabla 1. Dicho comportamiento puede ser debido, en mayor medida, por los numerosos defectos presentados por la muestra, ya que la existencia de cúmulos de aire distorsionan los resultados obtenidos frente a la recuperación de la muestra así como a la reacción del estímulo, ya que la difusividad térmica disminuye radicalmente frente a la presencia de cavidades de aire dado que disminuye la transmisión a lo largo de la muestra.



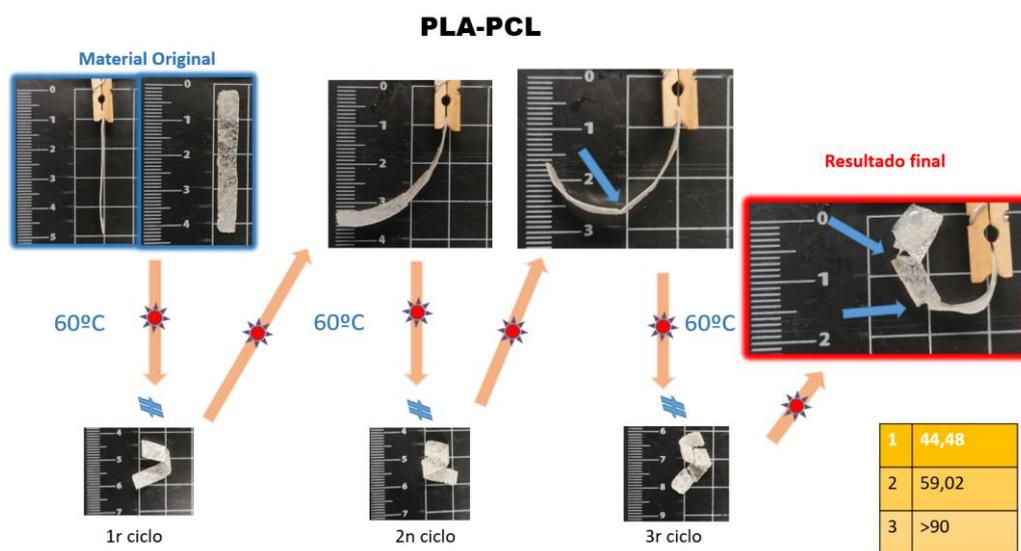
*Reportaje 4 Ensayo memoria de forma PLA-PEG 70/30*

Para el caso de la mezcla de PLA-PCL se dispone un ensayo que presenta numerosos defectos superficiales y un comportamiento inferior frente a la recuperación de su disposición inicial, aun así, sigue siendo significativo dadas las conclusiones que se pueden extraer de él.

En primer lugar se observan numerosos defectos superficiales, como la existencia de burbujas de aire a lo largo de su superficie, así como pequeñas fisuras que atraviesan lateralmente su sección creando zonas débiles por donde la fractura de la muestra, a causa de la propagación de la grieta cuando se someta a esfuerzos mecánicos, es altamente probable. La rotura por entalla o nucleación y crecimiento de grietas se produce a partir de los pequeños defectos en el material que producen que el defecto se propague a causa de los esfuerzos de tracción y compresión aplicados sobre la muestra. (González, 2016)

Se puede apreciar en el Reportaje 5, resaltado con flechas azules, las zonas débiles por donde finalmente ocurre la fractura de la muestra. Estos defectos se agravan con el tipo de deformación aplicada y son debidos al proceso de fabricación y preparación de los materiales, dado que esta muestra (así como sus análogas producidas por molienda y mezclado por agitación) no presenta homogeneidad del material a lo largo de su volumen.

Cabe destacar el importante papel que juegan las cavidades de aire formadas en el material, generando zonas muy susceptibles a fractura y propagación de grietas y defectos, por donde ocurre la rotura de la muestra con mucha facilidad, así como su disminución en la transmisión de la temperatura a lo largo de su volumen.



Reportaje 5 Ensayo memoria de forma PLA-PCL 70/30

A continuación se presentan los resultados promedio de la réplica de como mínimo tres experimentos obtenidos para cada mezcla y cada uno de los tres ciclos realizados. Por ello se observa Media c1, Media c2 y Media c3, correspondiente a dichos ciclos junto con la desviación estándar generada por la repetitividad del ensayo.

	PLA	PLA-PBS	PLA-PEG	PLA-PCL
<b>Media c1</b>	18,03	32,23	32,81	27,79
<b>Desviación c1</b>	13,13	14,9	15,44	2,74
<b>Media c2</b>	27,52	36,67	44,83	74,5
<b>Desviación c2</b>	12,24	24,07	17,34	40,06
<b>Media c3</b>	49,35	19,38	38,87	25,13
<b>Desviación c3</b>	15,46	14,68	15,39	19,88

Tabla 3 Medianas y desviaciones estándar del ensayo de memoria de forma por ciclos.

Cuando el valor obtenido es elevado, se dice que presenta un mal comportamiento frente a la propiedad de memoria de forma, dado que al formar ángulos más grandes con la horizontal implica que no ha recuperado adecuadamente su forma inicial (horizontal o plana). Por otra parte, valores pequeños indican una buena recuperación después de cada ciclo térmico. Estos últimos han sido resaltados en la tabla con color rojo, indicando el que muestra mayor comportamiento para cada ciclo.

Asimismo valores pequeños para las desviaciones implican la buena repetitividad establecida entre ensayos, dado que si los valores experimentales son más cercanos entre sí (siendo estos de la misma mezcla y ensayo) indican una metodología robusta, continua y metódica, lo que también nos lleva a extraer conclusiones firmes y veraces.

Finalmente el **ensayo de degradación** realizado ofrece una tendencia del comportamiento de los materiales y mezclas binarias primarias bajo el efecto de ambientes vivos y/o enzimáticos, lo que permite predecir su vida útil o eficacia frente a la aplicación médica planteada. En la Figura 3 puede verse los resultados obtenidos después de mantener las muestras sumergidas en solución enzimática algo más de dos meses en solución. La escala aplicada en el eje vertical únicamente comprende el 7% del peso total de la muestra, ya que ningún material ha sobrepasado dicho valor en el intervalo de tiempo trabajado.

Dado que, como indica el fabricante, el PLA 2002D está preparado para su uso en la industria alimentaria, la presencia de antioxidantes y estabilizantes en su composición puede ser el responsable de tan baja pérdida de masa durante el tiempo en solución, contrario a los compuestos en estudio, PLA-PBS, PLA-PCL y PLA-PEG, los cuales presentan una pérdida de masa mayor al homopolímero.

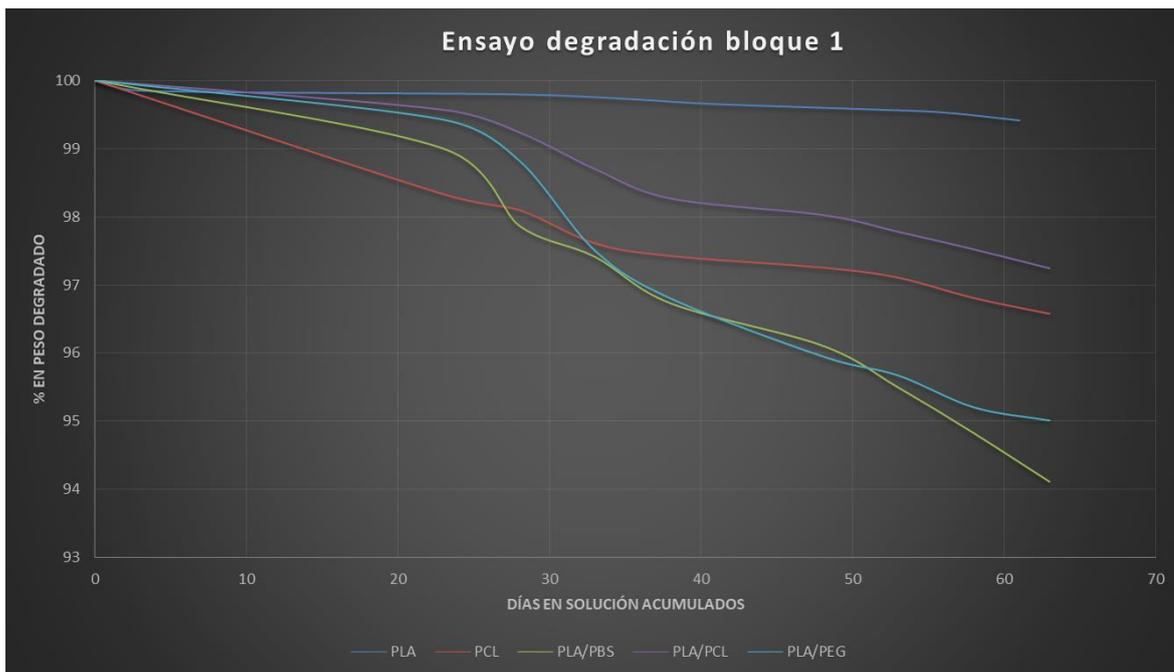
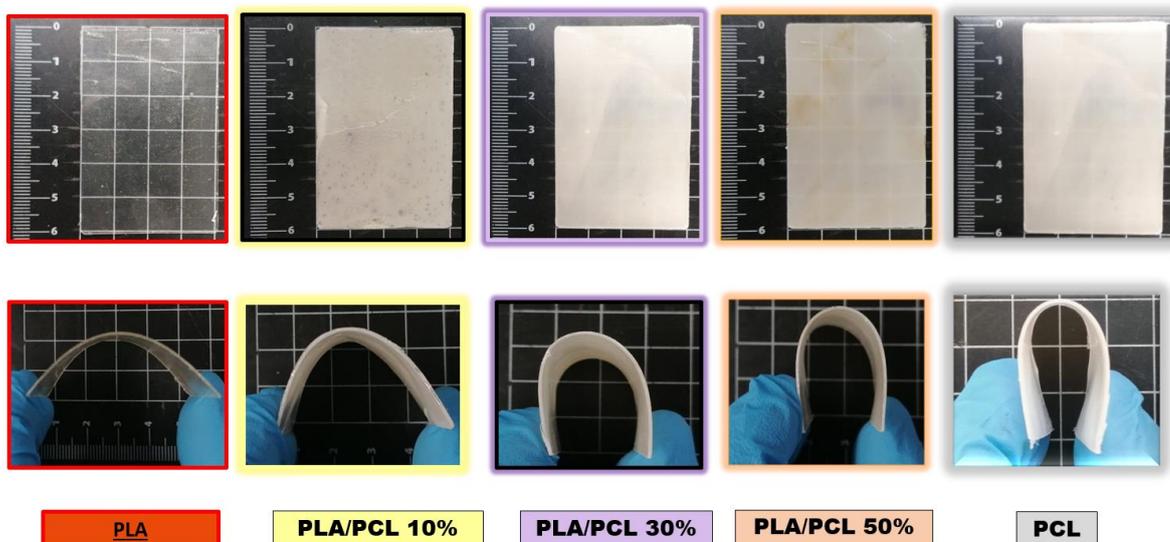


Figura 3 Ensayo de degradación mezclas bloque 1, degradación sobre el peso total de la muestra inicial.

## 4.2. Bloque 2

Partiendo de los resultados del primer bloque se determinó que el material compuesto que se ajusta más a las propiedades buscadas es el PLA-PCL, y que la técnica de procesamiento es deficiente. Por dicha razón, en el siguiente bloque se han estudiado compuestos poliméricos con diferente relación PLA:PCL, 90:10, 70:30 y 50:50, procesados mediante extrusión sintetizando nuevos films de mayor calidad que fueron caracterizados al igual que en el bloque anterior.

Las muestras resultantes con mayor homogeneidad presentaron un color uniforme a lo largo de toda su superficie como puede verse en el Reportaje 6. Este hecho permitirá obtener las mismas propiedades físicas y químicas en cualquier punto del volumen de la muestra.



Reportaje 6 Películas sintetizadas por Hot Press bloque 2

Si se pone bajo escrutinio el Reportaje 1 frente al Reportaje 6, se observa una mejora notable en cuanto a la disposición y distribución del material, así como una disminución de las grietas, fisuras y defectos superficiales. Esto se debe al proceso de fabricación de las mezclas binarias poliméricas mediante extrusión, ofreciendo materiales con mayor homogeneidad. Por su parte el PLA puro presenta mayor rigidez y menor flexibilidad que el film de PCL. Por otro lado puede observarse que mediante la adición de PCL el aumento de la flexibilidad presentada por los films es notable para cada muestra a medida que se aumenta la proporción en peso de PCL, siendo la que resiste mayor deformación sin entrar en zona de deformación plástica, la de PCL pura.

Análogo al bloque anterior, una vez sintetizadas las muestras se procede a cortar secciones de 0,5 x 4 cm para la realización de los ensayos y caracterizaciones.

El **ensayo del análisis de espectro FTIR** para las tres composiciones de diferentes porcentajes en peso reportó un comportamiento homólogo entre estas, ratificando su calidad y homogeneidad a lo largo de su volumen. Los resultados obtenidos para este bloque pueden observarse en la Figura 4.

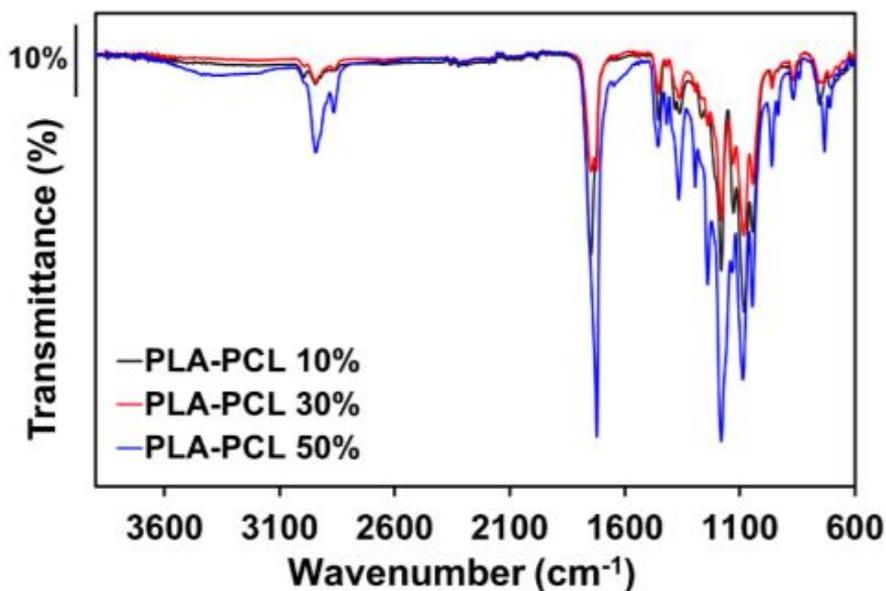


Figura 4 Espectros FT-IR de los compuestos PLA-PCL 10%, PLA-PCL 30% y PLA-PCL 50%

Similar al ensayo realizado al bloque anterior, se espera encontrar las bandas de frecuencia que correspondan con las moléculas y grupos funcionales presentes en las estructuras del PLA y la PCL. La divergencia frente a los espectros de banda presentados asociadas a ambos materiales se debe al incremento proporcional de PCL en la mezcla, lo que intensifica los picos asociados a esta.

En el ensayo de **ángulo de contacto (WCA)** se define el comportamiento de la mezcla binaria escogida frente a la presencia de agua. En las Figura 5 se presentan los resultados obtenidos de dicho estudio, así como la desviación estándar generada por la repetitividad de la metodología.

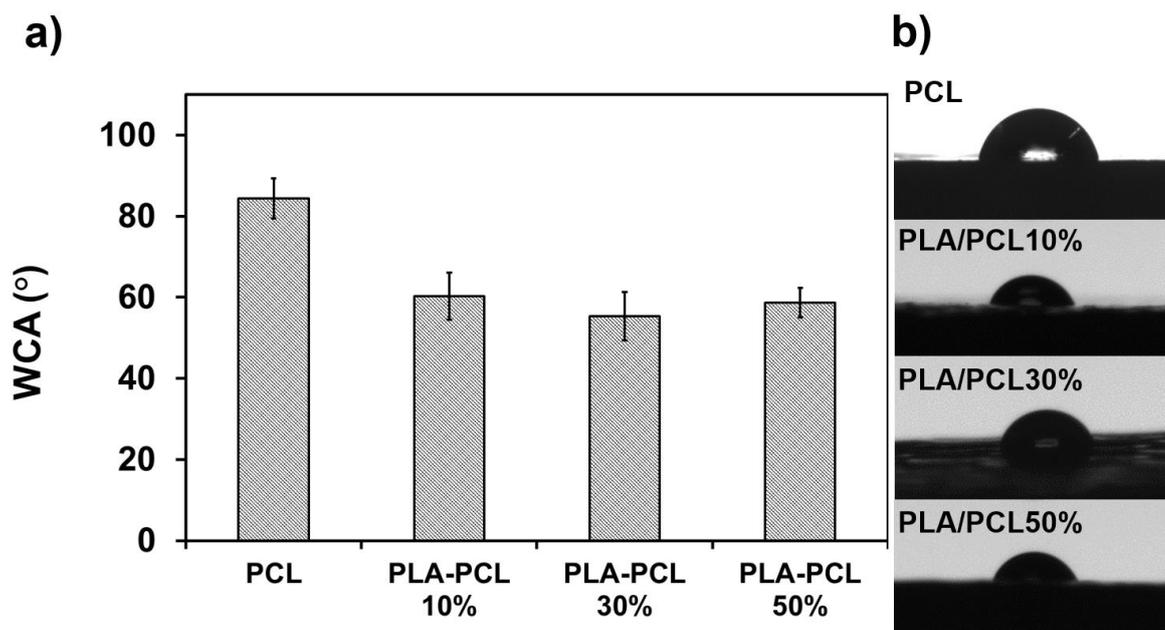


Figura 5 a) Media de valores de los ángulos ensayo WCA bloque 2 b) Reportaje fotográfico disposición de la gota sobre la superficie del material

Contrastando la Figura 2 con la Figura 5 pueden observarse ángulos inferiores a los obtenidos inicialmente, lo que indica una mayor hidrofilia de la mezcla binaria extruida que la producida mediante molienda y mezclado mecánico. Cabe destacar la disminución del ángulo de contacto de las mezclas binarias de PLA-PCL, entre unos 55° y 60°, frente a la de sus materiales puros que rondan los 80° - 85°. Este comportamiento puede ser debido, análogamente a lo que se observa en la caracterización de las propiedades mecánicas, a una cristalización de las zonas amorfas de la mezcla un tanto peculiar debido al proceso de producción mecánico, lo que pudo generar rotura de cadenas y una disminución de las interacciones moleculares entre estas, obteniendo así valores que divergen bastante de sus homólogos puros. Este tipo de comportamientos corroboran el hecho de que las propiedades de todo material polimérico producido mediante alguna técnica de procesamiento permuta enormemente en función de la metodología experimental seguida, ya que esta varía en gran medida las características y disposición física, así como las propiedades químicas de estos.

Dado que en este bloque se evalúa la mezcla binaria que servirá para la producción final del dispositivo, en el **ensayo de tensión-deformación** se dispusieron los datos en un formato más gráfico distinguiendo entre las tres características de las propiedades mecánicas mostradas en la Tabla 1: Módulo de Young (E), Elongación en rotura y resistencia a la tracción. (Vicent Fombuena Borràs, 2016)

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, Figura 7 y Figura 8 se disponen los valores obtenidos durante los ensayos de tensión-deformación realizados. Es importante recalcar la semejanza

en el comportamiento para las composiciones al 10% y 50% y su divergencia frente a la del 30%. Como se puede observar, tanto para la mezcla al 10% como al 50% se obtienen valores y desviaciones muy similares, dispar a la que presenta la composición al 30% en los tres casos. Este comportamiento puede deberse a la semejanza en el tipo de cristalización de las zonas amorfas en ambos casos por aleatoriedad durante la producción y prensado de los films, dado que los procesos de producción de las mezclas poliméricas permutan las características tanto físicas como químicas de estos.

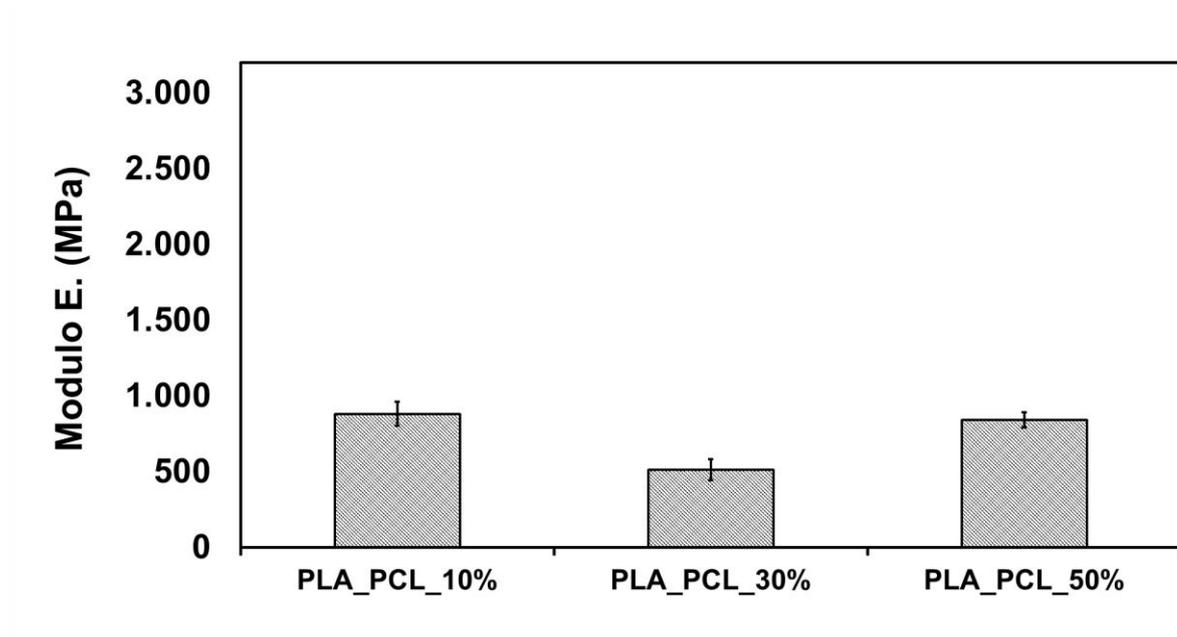


Figura 6 Media de valores Módulo E. ensayo de tracción bloque 2

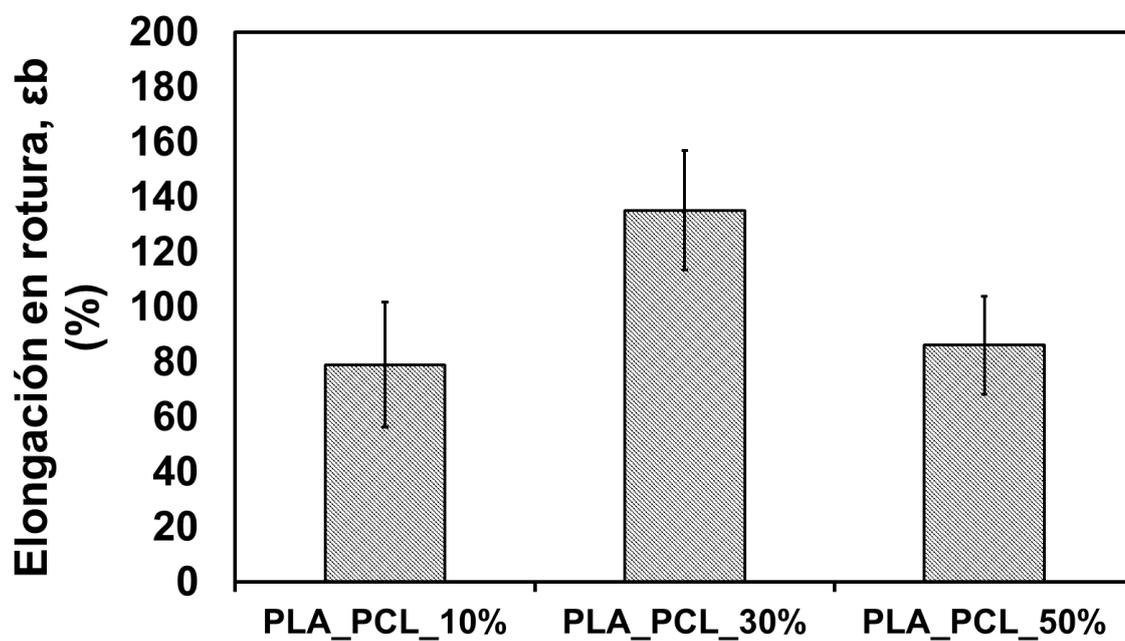


Figura 7 Media de valores Elongación en rotura ensayo de tracción bloque 2

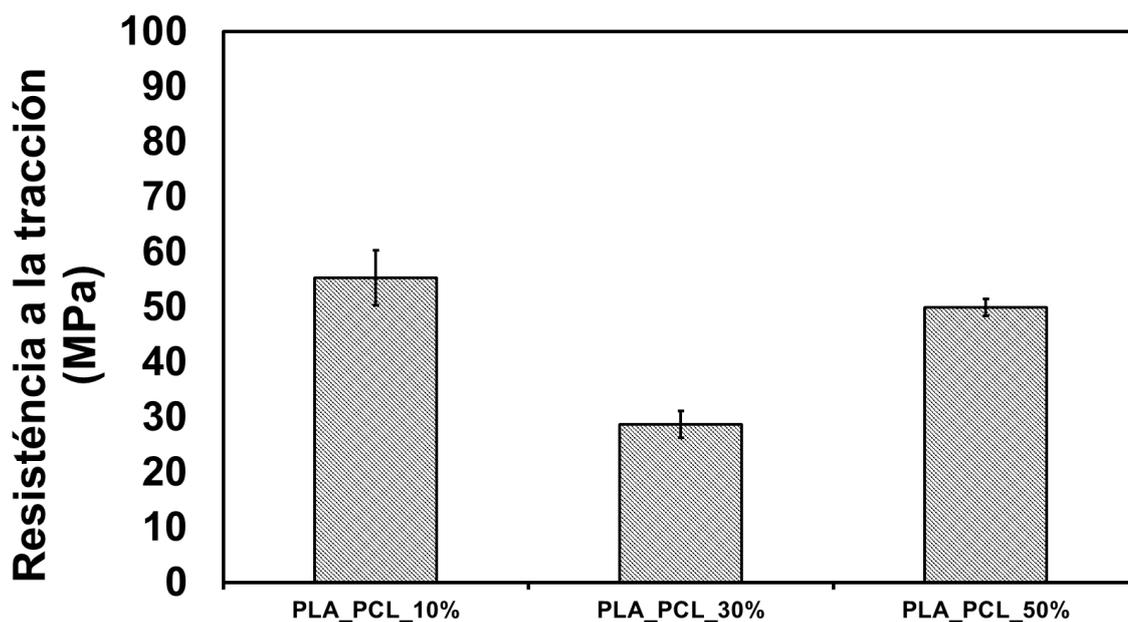


Figura 8 Media de valores Resistencia a la tracción ensayo de tracción bloque 2.

Cabe destacar que, durante la ejecución de dicho ensayo, hubo que descartar diversas probetas debido a su erróneo comportamiento frente al experimento debido a la mala colocación frente a las mordazas o algún defecto generado durante el corte de las probetas según la normativa ISO. La adición de la PCL a partes iguales aporta una elasticidad elevada, invalidando muchas de las pruebas realizadas debido a la falta de fractura de la probeta. Por otra parte, la insuficiencia de PCL en la mezcla binaria generaba la rigidez característica del PLA, limitante para la aplicación establecida. La adición de la PCL al PLA dota a las muestras de una flexibilidad adicional que ayuda enormemente en los procesos cíclicos de deformación-recuperación realizados en los presentes ensayos.

Por otra parte se realizó, análogo al primer bloque, un **estudio de degradación** de las muestras de trabajo de este segundo bloque. Como se puede observar en la FiguraX, la adición de la PCL al PLA no afecta negativamente a su degradación, incluso puede observarse cierta mejora respecto al comportamiento presentado en el estudio reportado para el primer bloque, Figura 3. Esta adición de la PCL entrega a la mezcla binaria unas propiedades superiores a las presentadas por el PLA puro, así como al resto de las composiciones presentadas en este bloque.

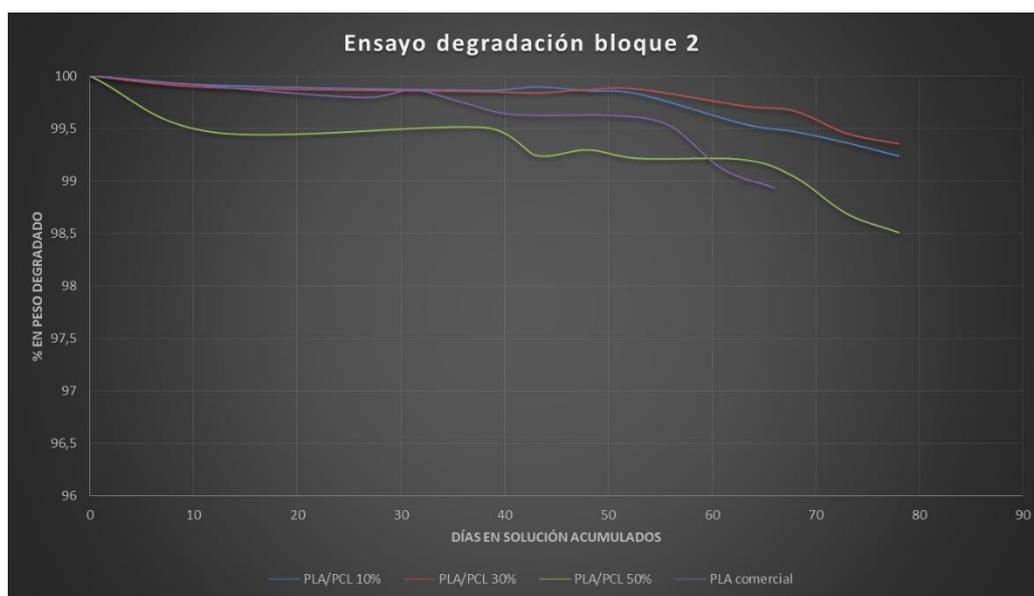


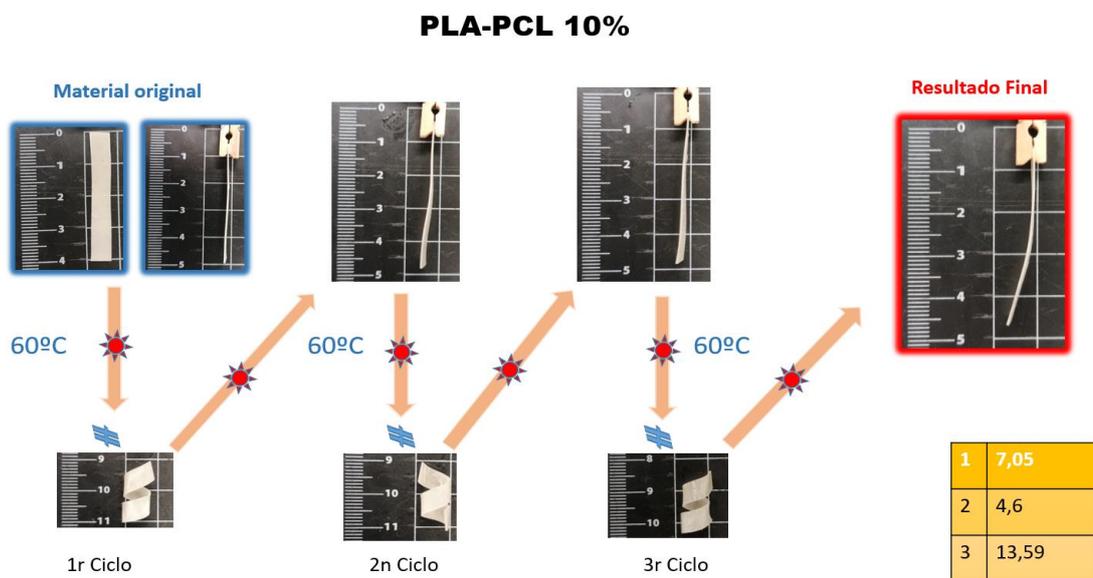
Figura 9 Ensayo de degradación mezclas bloque 2, degradación sobre el peso total de la muestra inicial.

Para la cuantificación de la **propiedad del "Shape Memory"** se presentan los ensayos realizados con las mezclas extruidas siguiendo la misma metodología experimental que en el bloque 1, con el fin de contar con datos correlativos y consecuentes entre ellos para poder realizar comparativas entre bloques.

Las muestras producidas a partir de la mezcla binaria extruida muestran un comportamiento sumamente superior tanto en velocidad de respuesta al estímulo externo, como en recuperación y capacidad de deformación. En el Anexo B pueden encontrarse diversos reportajes videográficos documentando la mejora respecto al tiempo de respuesta obtenido añadiendo la PCL a la mezcla.

El comportamiento de las mezclas binarias a distintas composiciones en peso es muy parecido entre sí, tal como se puede observar en los reportes fotográficos incluidos a continuación. Concluir únicamente con las evidencias experimentales obtenidas de esos ensayos hubiese sido aventurado, por lo que se evalúan y comparan entre sí sin ser determinantes en ningún caso.

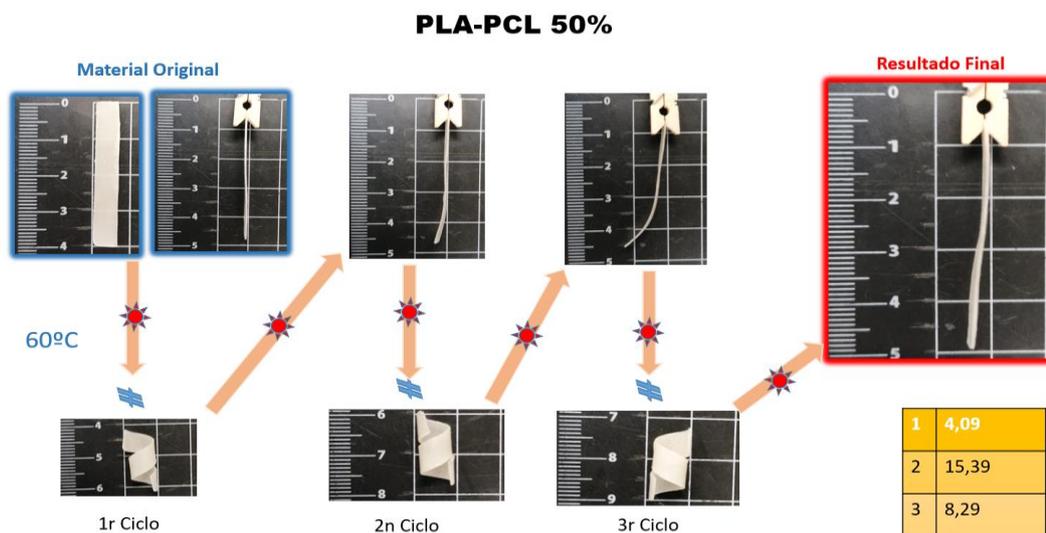
Por un lado puede verse en el Reportaje 7 que para la mezcla al 10% se observa una mayor rigidez a lo largo de su sección, dado que las deformaciones generadas por los ciclos aplican alteraciones uniformes en toda su superficie, ya que no se aprecian desigualdades notables en ninguno de los tres ciclos de recuperación.



Por otra parte, la mezcla al 50% presenta mayor elasticidad y por ello deformaciones desiguales a lo largo de la muestra, lo que corrobora el aumento de la flexibilidad de la mezcla con la adición de PCL al PLA. Así pues se observan curvaturas pronunciadas y desiguales, ciñéndose a la explicación expresada anteriormente.

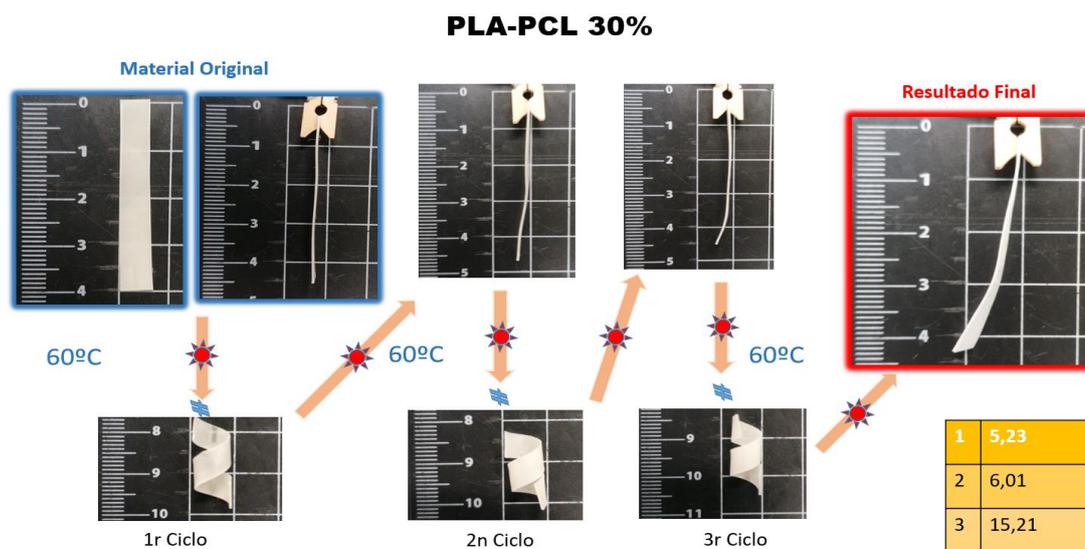
Debido a esta flexibilidad elástica adicional adquirida mediante el aumento de la proporción de PCL en la mezcla, vemos que el ángulo obtenido en el tercer ciclo de recuperación es la mitad del generado en la segunda, debiéndose a esta elevada elasticidad proporcionada por la PCL y la aplicación manual

de la deformación axial alrededor de la varilla de vidrio con la que se aplican las deformaciones en los ciclos de deformación.



Reportaje 8 Ensayo memoria de forma PLA-PCL 50/50

Finalmente, para la mezcla al 30% se observa un comportamiento más uniforme en su sección, tanto en deformación respecto a la horizontal como a las alteraciones generadas a lo largo de la muestra. Esta mezcla muestra un punto intermedio muy adecuado entre los comportamientos mostrados por las tres muestras, al 10%, 30% y 50%, lo que es muy conveniente y pertinente para la aplicación médica donde se espera que el dispositivo sea capaz de adaptarse frente a un estímulo y modificar su estructura sin permutar en gran medida su disposición inicial.



*Reportaje 9 Ensayo memoria de forma PLA-PCL 70/30*

Se presentan los resultados en la siguiente tabla separados por concentraciones y ciclos. La medición de los ángulos se ha realizado igual que en el bloque anterior, buscando el desfase entre la forma de la probeta y la horizontal.

	PLA-PCL 10%	PLA-PCL 30%	PLA-PCL 50%
Media c1	8,74	14,62	9,25
Desviación c2	4,53	3,71	5,71
Media c2	20,74	14,33	27,05
Desviación c2	5,96	11,14	10,68
Media c3	28,51	8,81	34,47
Desviación c3	14,71	5,55	22,11

*Tabla 4 Medianas y desviaciones estándar del ensayo de memoria de forma*

Se resaltan en color rojo los valores medios más pequeños para cada ciclo. Durante el primer y segundo ciclo mayoritariamente, los valores obtenidos de las tres concentraciones son bastante similares, donde realmente divergen es en el último ciclo. Este valor distintivo se observa tanto en la media como en la desviación. Si analizamos los valores calculados teniendo en cuenta los tres ensayos realizados para cada mezcla y los tres ciclos aplicados, podemos observar que contrastando tanto las desviaciones

como las medias de los ángulos la mezcla que presenta valores más bajos, es decir, que recupera mejor su forma inicial y que genera menos desviación entre ciclos y muestras, es la composición al 30% en PCL.

Para este bloque se añadió un **ensayo termogravimétrico** como conjunto de análisis térmicos que permiten caracterizar los materiales frente a la exposición prolongada, intermitente o gradual de energía. Los resultados de dicho ensayo se presentan en termogramas y permiten determinar a qué temperatura el material bajo estudio empieza a degradarse y, consecuentemente, perder propiedades.

Dado que la aplicación médica que se pretende abordar con el dispositivo producido va a conllevar durante todo su ciclo de vida útil trabajar bajo los efectos de cambios constantes de temperatura, es esencial conocer cómo se comportan dichos materiales bajo estas condiciones de calentamiento y enfriamientos paulatinos, con el fin de corroborar y argumentar su selección.

Como se puede observar en la Figura 10, el PLA actúa como limitante, ya que es el compuesto que menos temperatura soporta antes de empezar su degradación, observando una pérdida del 20% en peso a 350°C frente al 2% percibido por la PCL. Por ello el PLA actúa como limitante de la mezcla binaria PLA-PCL 30% y la adición de PCL es muy positiva para la estabilidad térmica del compuesto. La degradación de la mezcla binaria tiene comienzo en una zona similar al PLA puro presentando un comportamiento similar durante la parte inicial del estudio, observando la misma pérdida de porcentaje para los 350°C en ambos casos. Por otro lado, a medida que se aumenta la temperatura se observa que la mezcla binaria presenta menos pérdida porcentual que el PLA puro, presentando a los 400°C un 1,1% del peso inicial de PLA frente al 14,46% que ofrece la muestra PLA-PCL30%. Por ello se concluye que la adición de la PCL al PLA repercute positivamente a su estabilidad y propiedades térmicas. (Vicent Fombuena Borràs, 2016)

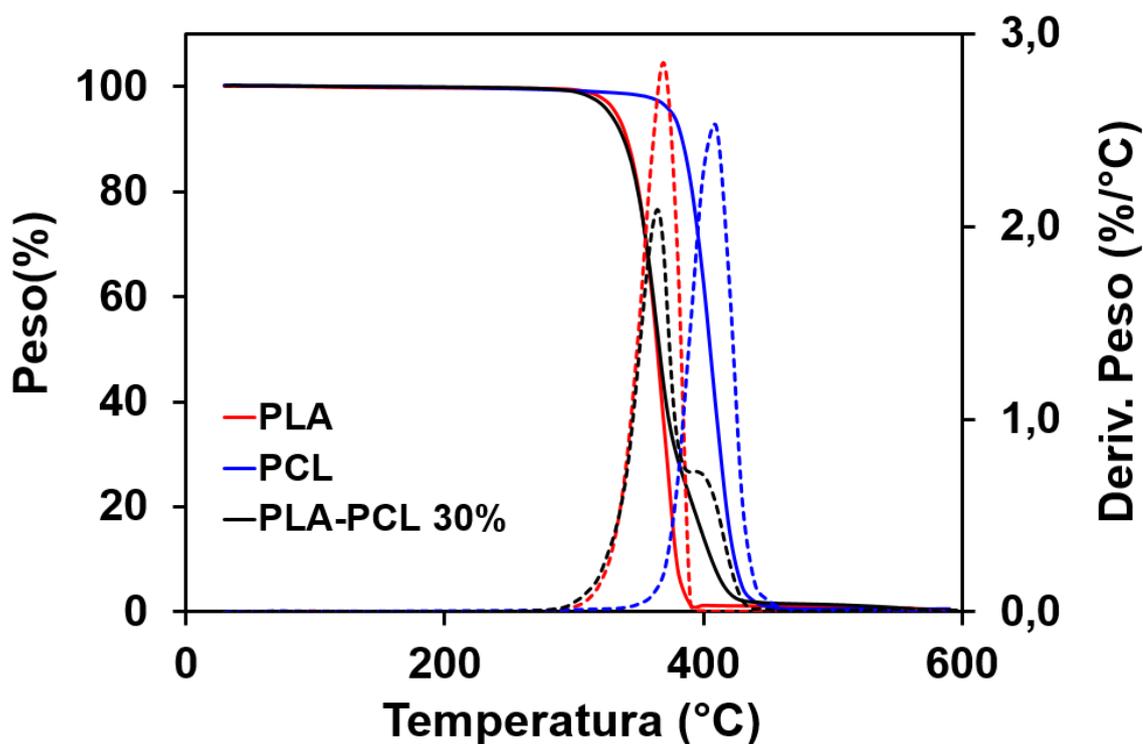


Figura 10 Termograma del PLA, PCL y PLA-PCL30%. Incremento de 25°C/min.

Análogo al termogravimétrico, el ensayo de **calorimetría diferencial de barrido (DSC)** forma parte del conjunto de ensayos térmicos requeridos para caracterizar un material frente a su comportamiento a la temperatura. Como técnica experimental dinámica, ofrece información sobre la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es sometida a cambios de temperatura constantes durante un tiempo determinado. Dado que los PMF activan sus propiedades bajo el efecto de estímulos externos que terminan convirtiéndose en energía térmica, además de la aplicación intermitente mediante ciclos de enfriamiento y calentamiento, este ensayo proporciona valiosísima información frente a la propiedad del “*Shape Memory*” y su aplicación médica. . (S. SURIÑACH, 1992)

En la Figura 11 pueden observarse los ciclos de calentamiento, enfriamiento y recocido de cada una de las muestras, lo que nos permitirá determinar el grado de cristalinidad de los materiales bajo estudio. Según estudios reportados, el descenso de la temperatura de fusión observada del PLA puro (Figura 11 a) respecto la mezcla binaria PLA-PCL30% (Figura 11 b) se debe al procesamiento mecánico durante la extrusión de la mezcla, acortando las cadenas poliméricas ocasionando este ligero descenso de temperatura. (P. Pagès, 25 marzo 2010)

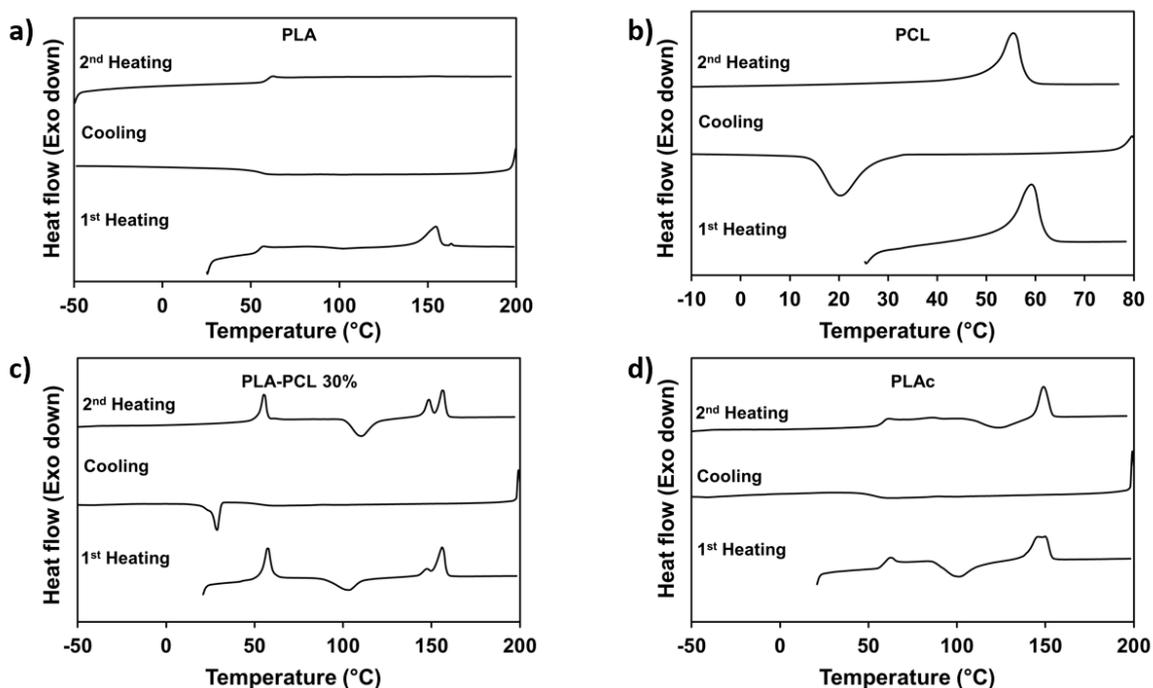


Figura 11 a) DSC ciclos para PLA b) DSC ciclos para PCL c) DSC para PLA-PCL 30% d) DSC para PLAc

Por otra parte, el incremento de la movilidad de las cadenas poliméricas produce una reducción de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) por lo que, como se puede observar en Tabla 5, el PLA comercial contiene mayor rigidez en sus cadenas poliméricas o, lo que es equivalente, mayor interacción entre estas que restringe su movimiento. Por otra parte, el ligero aumento de la  $T_g$  del PLA puro a la mezcla binaria se debe a un aumento del empaquetamiento en las zonas amorfas del material, con lo que la adición de la PCL ha incrementado, por pequeño que sea, disposición y la cercanía de las cadenas que conforman la mezcla binaria. (Pilar Lafont Morgado, 2007)

Cabe destacar la enorme disminución de la temperatura de fusión ( $T_m$ ) del PLA 2002D desde 154,32°C a 62,09°C. Este comportamiento puede ser generado, como se ha comentado anteriormente, por el acortamiento de las cadenas poliméricas, así como puede indicar un empaquetamiento cristalino sumamente distinto causado por la rotura de las cadenas y la recristalización de forma aleatoria generando zonas mucho menos empaquetadas, lo que ofrece menos interacciones moleculares y, por tanto, reducción en la energía necesaria para su nueva rotura.

Material	Tg (°C)	1er Calentamiento		2º Calentamiento	
		$\Delta H_m$ (J/g)	Tm (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	Tm (°C)
<b>PLA 2002D</b>	56,17	19,37 154,32		0,7659 62,09	
<b>PLA comercial</b>	59,53	21,99 150,07		17,32 149,01	
<b>PCL</b>	-60	58,33 59,19		57,5 55,47	
<b>PLA-PCL 30%</b>	56,20	21,37 156,20		23,08 156,53	

Tabla 5 Parámetros DSC para transiciones térmicas observadas, correspondientes a PLA 2002D, PLAc, PCL y PLA-PCL30%.

### 4.3. Bloque 3

Basándonos en los resultados obtenidos en el anterior bloque, se concluyó que la concentración que presenta mejores características y propiedades para la impresión del dispositivo inteligente adaptable es la mezcla binaria PLA-PCL al 30% en peso. Tomando en cuenta esta información, se procedió al diseño e impresión 3D de un prototipo a escala del dispositivo inteligente que se busca desarrollar. Es importante mencionar que, debido a las características de la impresora, el prototipo de control fue fabricado con materiales comerciales, el PLAc/PET-G, mientras que el modelo en estudio PLA-PCL 30%/PET-G fue fabricado sustituyendo el PLA comercial (PLAc) con el compuesto generado siguiendo la metodología del bloque 2.

Dado que se usaron materiales obtenidos directamente del proveedor, se realizó un ensayo de ángulo de contacto (WCA) para los dos polímeros expedidos por BCN3D, ya que se pretende producir el prototipo del dispositivo con estos. Los fabricantes incluyen prácticamente todas las propiedades caracterizadas mediante los ensayos realizados en este proyecto en las hojas técnicas de los materiales (adjuntas en el Anexo A), pero no hablan del comportamiento de estos polímeros frente al agua, por eso la realización de este ensayo para estos dos materiales.

El comportamiento del PLA comercial presenta cierta analogía al PLA 2002D de *NatureWorks*. Por otra parte, el PET-G expedido por BCN3D presenta valores muy bajos respecto al ángulo formado, por lo que se concluye que su comportamiento tiende a la hidrofiliidad.

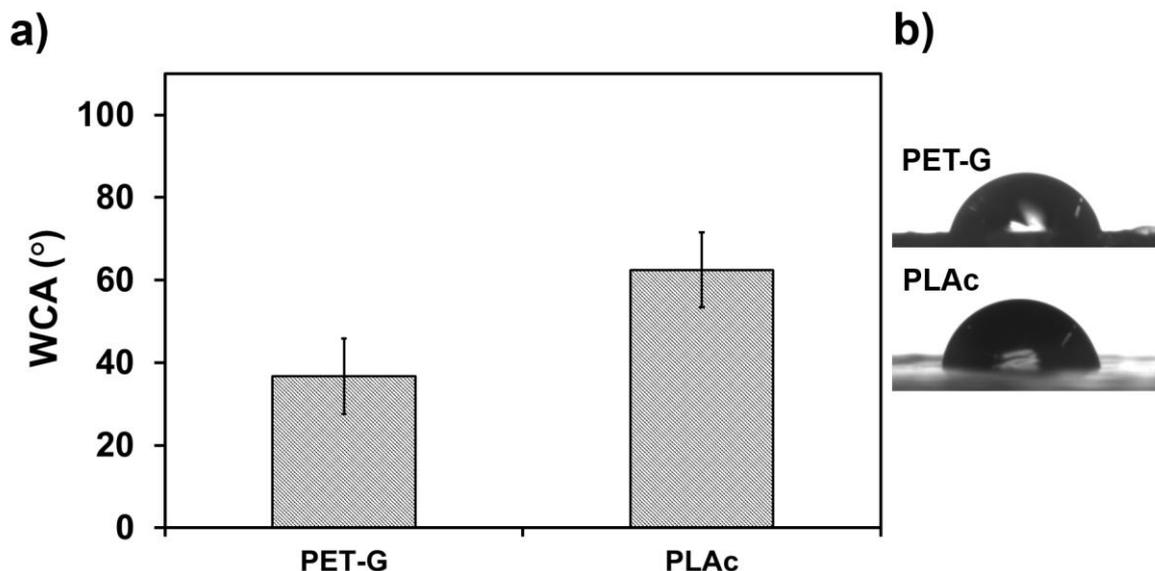


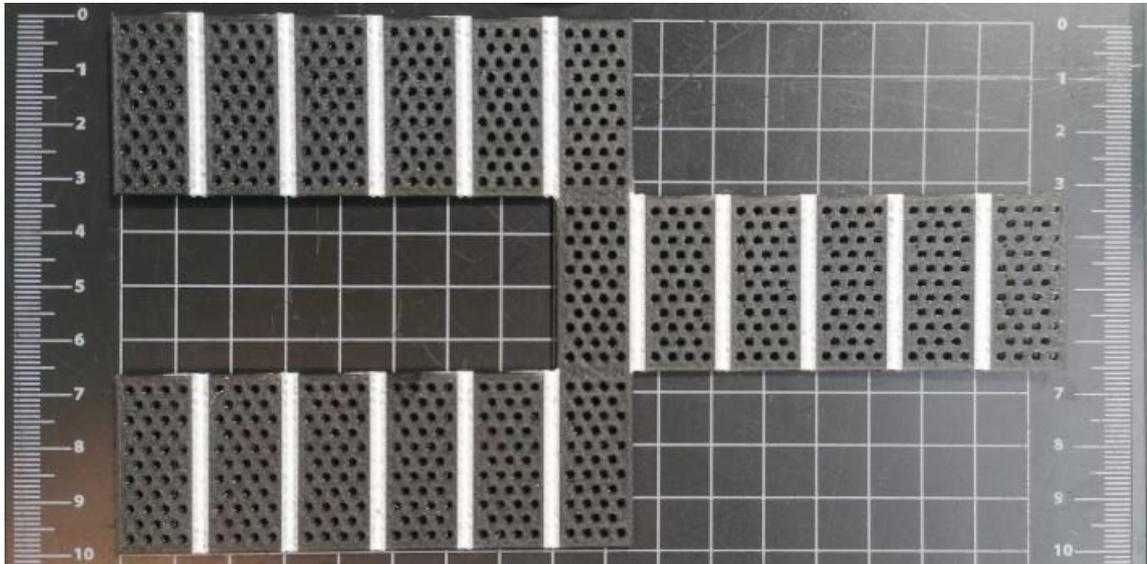
Figura 12 a) Media de valores de los ángulos ensayo WCA bloque 2 b) Reportaje fotográfico disposición de la gota sobre la superficie del material

Una vez caracterizados y dispuestos todos los componentes del dispositivo, fue diseñado el prototipo en Solid Works y establecidos los parámetros de impresión en CURA. Inicialmente se generó un prototipo de referencia usando PLAc y PET-G, donde el PLAc formará las zonas móviles del dispositivo mientras que el PET-G unirá dichas zonas y servirá como matriz y parte estructural rígida. La elección del PET-G como material de impresión se debe a su buen comportamiento trabajando en la impresión 3D, ofreciendo estructuras de alta calidad y bajos defectos gracias a su facilidad de tratamiento y buen funcionamiento con la técnica de modelado por deposición fundida. Asimismo, el PET-G no es un polímero de la familia de los PMF, ya que no cuenta con dicha propiedad y, por ello, no influirá en los ensayos de cuantificación de dicha propiedad para las zonas móviles, lo que facilita enormemente la toma de datos experimentales y la metodología diseñada.

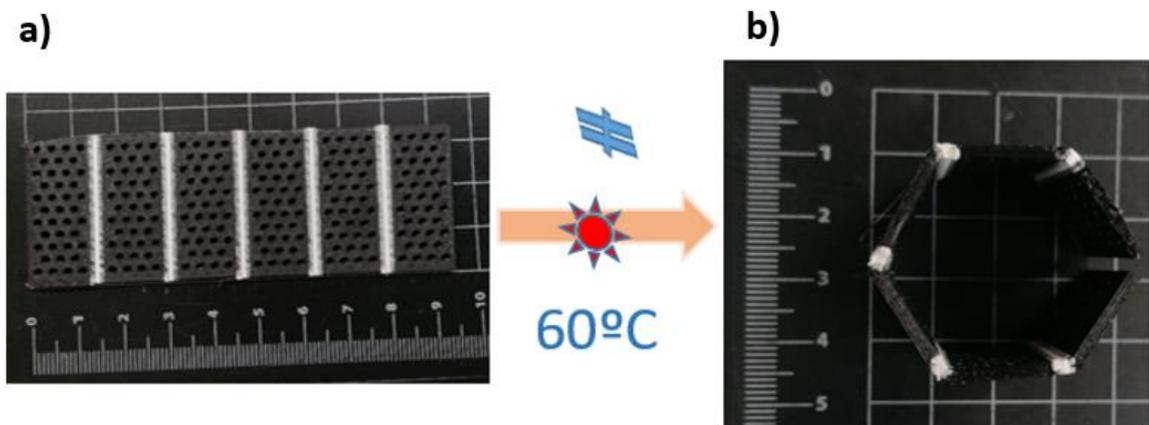
La disposición del PLAc y el PET-G en zonas móviles y matrices respectivamente, se debe a que realmente solo nos interesa activar las zonas móviles del dispositivo para que cumpla con su función de adaptación, para cuantificarlo cualitativa y cuantitativamente mientras lo hace. Por ello, las zonas móviles o de plegamiento serán las de color blanco (PLAc), mientras que la matriz será de color negro, formada de PET-G.

La finalidad del dispositivo producido es conseguir un plegamiento completo sobre sí mismo, formando una estructura tubular de base hexagonal. El Reportaje 10 muestra la geometría completa diseñada para el dispositivo propuesto, sin embargo, para este estudio se evaluó el cambio de forma en solapas parciales impresas a iguales condiciones, pero con una geometría menor de 9 x 3 cm,

aproximadamente. Una de las plataformas en estudio se puede observar en el Reportaje 11 donde se muestra el estado inicial y su posterior deformación aplicando temperatura mediante el baño térmico y una deformación sobre las zonas móviles del dispositivo, consiguiendo un plegamiento en forma tubular de base hexagonal buscada para el prototipo diseñado.



Reportaje 10 Dispositivo completo a escala PLAc/PET-G



Reportaje 11 a) Fase inicial previa a la deformación desplegada. b) Aplicación del estímulo y deformación.

El dispositivo diseñado que transforma su estructura adoptando una forma tubular se estableció con el fin de potenciar la regeneración guiada de nervios periféricos mediante la ayuda del dispositivo

diseñado, estando dicho nervio en el interior del hexágono formado después de su modificación de forma en respuesta al estímulo percibido.

A continuación, se muestra en las siguientes tablas los valores obtenidos después de trabajar los tres ciclos como se ha realizado hasta ahora a cada una de las probetas, separado en medias y desviaciones estándar. Para este caso se calcula únicamente la media de los ángulos ensayo realizado, obviando los ciclos y tomando un valor único que engloba todos los ciclos soportados por cada muestra, ya que no en todos los casos las muestras sujetas a los ensayos han soportado más de un ciclo debido a sus fisuras y defectos en las zonas móviles. En la Tabla 6 se encuentran tres probetas de cinco bloques de matriz PET-G con cuatro juntas de PLAc, dos probetas de cuatro bloques de matriz PET-G con tres juntas de PLAc y finalmente el dispositivo completo, formado por tres piezas de seis bloques matriz de PET-G y cinco juntas de PLAc para cada unidad de seis bloques de matriz PET-G.

	PLAc 5x1 1)	PLAc 5x1 2)	PLAc 5x1 3)	PLAc 4x1 1)	PLAc 4x1 2)	Prototipo Completo PLAc
<b>Media</b>	29,27	26,11	23,21	12,59	10,22	35,34
<b>Desviación</b>	4,21	11,41	8,14	3,41	3,39	23.74

Tabla 6 Medianas y desviaciones estándar del ensayo de memoria de forma Dispositivo impreso parcial

Una vez realizadas las pruebas anteriores se procede a imprimir el mismo dispositivo pero con el material caracterizado y estudiado a lo largo del proyecto. Para ello fue necesario el avituallamiento e introducción manual para la carga de dicho material en la impresora 3D. Finalmente por fallas indeseadas durante la producción del dispositivo y adherencias no previstas, no se consiguió producir un dispositivo completo con las zonas móviles de PLA-PCL30%. Aun así, se prepararon distintos experimentos con el fin de cuantificar el comportamiento de las zonas móviles impresas con la mezcla binaria, que igualmente nos permite extraer conclusiones válidas a menor escala.

	PLA_PCL 30% 3x1	PLA_PCL 30% 4x1	2a2 PLAc	2a2 PLA_PCL 30%
<b>Media</b>	17,61	18,78	15,61	7,99
<b>Desviación</b>	5,67	6,53	4,46	1,81

Tabla 7 Medianas y desviaciones estándar del ensayo de memoria de forma para el dispositivo con junta PLA-PCL30%

Comparando la Tabla 6 y Tabla 7 se observan valores inferiores para las juntas producidas con PLAc en el caso de las muestras 4x1; Es importante destacar que debido al proceso de impresión de las piezas y los defectos producidos en estas durante el procedimiento, las muestras con junta de PLA-PCL30% solo soportaron dos ciclos, mientras que las de PLAc soportaron los tres. Este hecho implica que los valores medios calculados, para el caso de la PLAc, están divididos entre tres (los ciclos aplicados), por lo que es natural que los valores sean ligeramente inferiores. Lo mismo ocurre con el resto de muestras con junta de PLA-PCL30%, el máximo de ciclos que soportaron durante los ensayos de memoria de forma fueron de dos.

Este hecho podría solventarse diseñando un nuevo proceso de fabricación aditiva o permutando alguna de las condiciones de operación establecidas en este. Por otro lado el uso de equipos de mayor magnitud con más precisión podría ayudar enormemente a la buena fusión o unión de la junta con la matriz, lo que generaría mejores respuestas frente al ensayo de memoria de forma presentado.

En un último ensayo realizado, donde se compara una pieza con junta de PLAc con una de PLA-PCL30% donde las dos muestras soportaron el mismo número de ciclos, se puede observar la clara ventaja de la mezcla binaria PLA-PCL30%, presentando un ángulo cercano a la mitad del producido por la junta de PLAc. También, mediante la desviación estándar, puede apreciarse la gran diferencia de valores obtenidos entre los dos ciclos del ensayo para un mismo material, siendo la desviación obtenida en el caso del PLAc algo más de dos veces la de la mezcla binaria PLA-PCL30%.

Existe un reportaje tanto fotográfico como video gráfico del proceso, pudiendo ver la mejoría que presenta la mezcla binaria estudiada frente al PLAc puro. De dicho reportaje videográfico se pudo extraer un dato concluyente: el tiempo de respuesta al estímulo. Como se puede observar en la tabla dispuesta justo debajo, los tiempos de respuesta para la mezcla binaria al 30% de PCL son inferiores a los que presenta la muestra producida con junta de PLAc, divergiendo dichos valores en varios segundos. El reportaje videográfico mencionado podrá encontrarse adjunto en el Anexo B, como elemento multimedia de apoyo para las conclusiones.

PLA c	PLA-PCL 30%
13,82 s	9,53 s
11,64 s	10,15 s
13,76 s	

Tabla 8 Tiempos de respuesta de las zonas móviles frente al estímulo térmico aplicado

Nuevamente, la muestra de PLA-PCL30% únicamente soportó dos ciclos debido a la aparición de defectos y fisuras a lo largo de sus uniones entre las zonas móviles y las matrices de PET-G, las cuales limitan el uso de las muestras y la cantidad de ciclos que se les puede aplicar antes de su rotura o desprendimiento. Aun así puede observarse una clara diferencia entre los valores presentados por ambas muestras, siendo de algo más de cuatro segundos la diferencia de tiempos que tardan los materiales en activarse y actuar completamente frente a la recuperación mediante el estímulo térmico aplicado.

Han sido reportadas numerosas pruebas *in vitro* utilizando PMF trabajando con modelos animales con el fin de corroborar su comportamiento en este tipo de ambientes. Cabe destacar el gran abanico de posibilidades y aplicaciones que presentan estos polímeros en el ámbito biomédico, así como sus bajos costes de obtención y fabricación. Concretamente se puso bajo ensayo la activación de un aro producido con resinas de poliuretano introducido en la sección mitral de un corazón de cerdo, activado mediante energía térmica, el cual mostró una reducción del 10,7% en un periodo de 150 segundos, lo que implicó una recuperación frente al esfuerzo del 71% dado que el aumento de sección impuesto fue del 15%.

Realizando la comparativa con el polímero escogido en el presente estudio, el PLA presenta tiempos de respuesta del orden de diez veces menor que el estudio reportado, así como recuperaciones frente al esfuerzo de alrededor del 80%, dado que los esfuerzos impuestos sobre las muestras superaban el 100% (dado que se aplica una deformación en forma espiral sobre una varilla de cristal, generando dos vueltas sobre sí misma) de la deformación inicial aplicada. Por otra parte el PLA presenta estructuras más rígidas gracias a sus robustas estructuras reticulares, largas y pesadas cadenas poliméricas y la cristalinidad presentada según el recocido aplicado o el proceso de fabricación seguido. El único punto donde presenta una desventaja frente al reporte presentado es la necesidad de aplicar más energía para su activación, dado que la temperatura de transición vítrea del PLA es de 12°C superior a la reportada por el estudio anteriormente mencionado. Es necesario mencionar que no es posible aplicar un baño térmico sobre un dispositivo introducido dentro del cuerpo humano, por lo que habría que considerar la inyección de nano partículas conductoras (de oro, por ejemplo) sobre la superficie del polímero o en su volumen que dotaran a la estructura de conductividad permitiéndola elevar su temperatura interna mediante el paso de una corriente por el dispositivo, aplicando pequeñas diferencias de voltaje.

## 5. Conclusiones parciales

### 5.1. Bloque 1

Durante el desarrollo del primer bloque se estudia la compatibilidad de varias mezclas binarias polimérica con presencia mayoritaria de PLA, deseada para una aplicación en el campo de la biomedicina creando una plataforma inteligente ayudando la regeneración guiada de nervios periféricos fisurados o rotos. Por ello es esencial tener en cuenta diversos factores, aparte de los comportamientos fisicoquímicos requeridos, como la biocompatibilidad y degradabilidad del compuesto para que opere de forma adecuada dentro del cuerpo humano.

Inicialmente se busca el compuesto que presente mejor comportamiento frente a la propiedad del “*shape memory*”, siendo los parámetros relevantes a considerar el tanto por ciento de la recuperación respecto su forma inicial, el tiempo de respuesta frente al estímulo y el número de ciclos capaz de soportar. Se observa un mejor comportamiento para el PLA y la PCL, siendo estos los que recuperan mejor su forma original, generando menor desviación respecto la horizontal (situación inicial, deformación cero) y valores medios más pequeños que el resto de sus competidores. Esto puede observarse mediante las medias de los ángulos y la desviación de recuperación en el primer ciclo, donde presentan los valores más bajos. En la Tabla 1 y Tabla 3 pueden verse resaltados dichos valores. Alternativamente, la adición de PCL al PLA desbloquea propiedades limitantes tales como la rigidez o elasticidad, así como mejora su capacidad de degradación frente ambientes enzimáticos.

Se le da mayor importancia al comportamiento que presenta el primer ciclo realizado; Esto se debe a que, dada la simplificación adoptada al producir y sintetizar las mezclas y los films mediante la molienda y mezclado por agitación del polvo, se han generado numerosos defectos en las redes reticulares de los polímeros, desencadenando fisuras y zonas faltas o con exceso de uno de los dos materiales que componen la mezcla.

Por otra parte, la adición de la PCL al PLA le aporta flexibilidad y aumenta su zona de elasticidad, lo que resulta muy interesante dado el comportamiento esperado frente a la aplicación médica para el dispositivo finalmente diseñado. Además, potencia las capacidades de deformación y recuperación del PLA puro, lo que cumple con los objetivos establecidos para este bloque.

Por otro lado, también son los polímeros que presentan tiempos de respuesta al estímulo más bajos, es decir, reaccionan en mayor brevedad y actúan de manera más rápida. Este comportamiento se traduce en una recuperación más corta cuando a la muestra ya se le ha aplicado la deformación y se le aplica el ciclo caliente con el fin de deshacer la deformación previamente aplicada. Este proceso de reversión se produce ligeramente más rápido que para las demás mezclas estudiadas.

Finalmente cabe considerar que, como aplicación biomédica, requiere de propiedades específicas que aporten biocompatibilidad Y biodegradabilidad para asegurar que el uso del dispositivo en seres humanos no vaya a generar efectos adversos que puedan perjudicar o influir en el correcto comportamiento del organismo. El ensayo de degradación muestra una disminución porcentual en masa notable frente a los días en solución y la solución enzimática usada como precursora de la oxidación de las muestras. Otros estudios reportan buenos comportamientos en el campo de la medicina por parte del PLA y el PCL que han concluido y reafirmado la decisión, como se discutirá en el siguiente párrafo. Además, la adición de la PCL al PLA no afecta negativamente a la degradación de este, es decir, no se degrada más rápido ni le hace perder sus propiedades, por lo que lo convierte en el adecuado para trabajar junto al PLA.

## 5.2. Bloque 2

Se parte de la premisa establecida en el bloque anterior, donde se escoge la PCL y el PLA como polímeros que conformarán la mezcla de trabajo. El planteamiento de estudiar distintas composiciones de la misma sustancia se formuló con el fin de cuantificar que tan positiva es la adición de la PCL al PLA.

Los ensayos de propiedades mecánicas muestran que para la concentración al 30% se obtienen los valores más elevados de tanto por ciento de longitud de elongación hasta rotura. Un comportamiento parecido presenta la concentración al 50% y el 10%. Empíricamente se ha demostrado que la adición de PCL sobre el PLA aporta elasticidad a la mezcla, aumentando la propiedad limitante de la rigidez presentada por el PLA.

Por otro lado de la Tabla 4 es de donde se pueden extraer las mejores conclusiones; Claramente, como está resaltado en color encarnado, los valores que genera la mezcla al 30% son sumamente atractivos, siendo estos de valor bajo. Por ello se indica una buena recuperación de la forma inicial, y desviaciones bajas, lo que demuestra una buena repetitividad de la metodología y experimentos realizados.

Dado que para este bloque la mezcla binaria con la que se sintetizaron los films había sido extruida, en los ensayos de memoria de forma se puede observar valores medios de los ángulos formados muy bajos en el segundo y tercer ciclo, ya que la calidad del material ha aumentado drásticamente dada la mejora del proceso de fabricación de la mezcla binaria polimérica.

Por otra parte, los ensayos de barrido diferencial y termogravimétricos han permitido establecer hipótesis sobre la disposición del polímero, así como de sus cadenas, enlaces e interacciones moleculares. También cabe estacar la gran importancia que tiene el proceso de procesado de un

material o mezcla polimérica, siendo este determinante a la hora de definir las propiedades tanto físicas como químicas de los polímeros en cuestión.

### 5.3. Bloque 3

Una vez escogida la composición que ofrece mejores comportamientos frente a los ensayos planteados, se procede a la realización del prototipo mediante una impresora 3D. Antes de utilizar el material extruido al 30% se realizan una serie de pruebas previas con el fin de identificar el comportamiento del equipo y el resultado final ofrecido por el equipo. Se produjeron tres prototipos con junta de PLA comercial y matriz de PET-G, que permitieron realizar los ensayos de memoria de forma de este bloque aportando información muy valiosa para contrastar con el prototipo producido a continuación con junta de PLA-PCL 30%.

Seguidamente se procedió a imprimir el prototipo del dispositivo final con el material extruido, estudiado y caracterizado en el segundo bloque. Debido a las numerosas dificultades presentes en el proceso de fabricación, tales como la carga de un material ajeno al equipo, la elevada complejidad del diseño y la limitación de operación del mismo equipo, el prototipo final impreso se fisuró antes de poder retirarlo de la superficie de trabajo de la impresora. Estas roturas a trozos se debieron a fallas estructurales en la pieza, generalmente entre las juntas y las matrices, así como la exagerada adhesión a la superficie de trabajo. Aun así se dispusieron los trozos de la pieza impresa y se buscó homólogos en forma impresos con junta de PLA comercial para realizar un estudio de memoria de forma comparativo tanto cuantitativo como cualitativo.

Con estos ensayos se consiguió evaluar las dos características más importantes buscadas en el material: La capacidad de recuperación respecto su situación inicial y el tiempo de respuesta al estímulo. Para ambos comportamientos, tal como se puede observar en la documentación fotográfica y videográfica el prototipo con junta de PLA-PCL al 30% responde mucho más rápido al estímulo y recupera mejor su forma inicial, generando valores medios de recuperación más bajos. Esta mejora frente al comportamiento puede verse de manera muy clara en el ensayo llamado "2 a 2", donde se incluyó una serie de videos donde se aprecia claramente esa mejoría respecto el PLA comercial.

## 6. Impacto ambiental

En el presente apartado se expone el impacto ambiental generado por la realización del proyecto.

Dado que se entiende por impacto ambiental cualquier acción, metodología o residuo que pueda transformar directa o indirectamente el medio ambiente, siendo dicha transformación perjudicial o beneficiosa y este proyecto únicamente se ha realizado de forma experimental, sin escala o extrapolación a nivel industrial, no se tendrá en cuenta el impacto que puedan generar las acciones si se produjese un escalado del proyecto a gran nivel.

### Impacto ambiental de la fase experimental

Los materiales precursores usados para llevar a cabo este proyecto son de carácter biodegradable y compatible con el medio ambiente, lo que implica que aunque se desecharán de manera incorrecta con el tiempo llegarían a reciclarse y ser reutilizados por el ecosistema en cuestión. Cabe destacar que los productos adquiridos de los proveedores tales como el PLAc y el PET-G contienen colorantes los cuales se desconoce su información y composición química, por lo que podría llegar a generar algún, aunque minúsculo residuo dada la pequeña cantidad utilizada.

Por otra parte, durante el proceso experimental se han utilizado disolventes halogenados o compuestos que pueden llegar a malmetar la salud, la calidad del aire o contaminación de carácter general. Para evitar este tipo de comportamientos negativos frente al medio ambiente, así como para los mismos usuarios, se disponen de una serie de protocolos y reglas a seguir en el laboratorio, lo que incluye el uso de material de protección, así como la gestión de residuos tóxicos, halogenados o con metales pesados entre otros. Alternativamente se dispone de equipos con sistemas de ventilación para la realización de los trabajos de laboratorio de forma segura para el usuario, así como estancias preparadas para el almacenaje de todo tipo de compuestos con su tratamiento pertinente.

Dado que se han seguido rigurosamente tanto las metodologías de trabajo establecidas como la normativa vigente del laboratorio se puede asegurar que no se ha generado un impacto ambiental significativo a ningún nivel.

## 7. Presupuesto y Análisis económico

En el presente apartado se analizan los costes asociados a la realización del proyecto, desde los materiales e instrumentación utilizada a los equipos y ensayos llevados a cabo. Por otro lado se contemplarán las horas de trabajo pertinentes a todos los procesos y metodologías realizadas. Por ello se presenta dicho análisis en tres bloques, siendo estos los reactivos y materiales, equipos y mano de obra.

### Reactivos y material

<u>Reactivo/material</u>	<u>Precio (€)</u>	<u>Lote</u>	<u>Factor de uso</u>	<u>Coste (€)</u>
PLA 2002D	16,00	1 Kg	0,05	0,80
PCL	290,00	500 gr	0,03	8,70
PBS	92,00	10 gr	0,01	9,20
PEG 20000	43,00	250 gr	0,1	4,30
PLAc	35,00	750 gr	0,03	1,50
PET-G	45,00	750 gr	0,15	6,75
DCM	9,15	1 L	0,05	0,45
Metanol	19,50	1 L	0,5	9,75
DPBS	137,00	250 mg	0,0001	0,50
Sodium Azide	13,90	5 gr	0,001	0,50
Etanol	20,00	1 L	0,6	12,00
Acetona	15,45	1 L	0,1	1,54

<b>Material</b>	<b>Precio (€)</b>	<b>Lote</b>	<b>Cantidad usada</b>	<b>Coste (€)</b>
Tubos Eppendorf	32,00	1000	80	2,56
Pipetas 20	68,00	950	20	1,50
Pipetas 200	68,00	950	20	1,50
Papel pesaje	36,00	500	100	7,50
Agitador magnético/c.c.Tº	90,00	1	1	90,00
Lámina teflón	9,99	5	5	9,99

### Equipos de ensayo

<b>Equipo</b>	<b>Precio (€/h)</b>	<b>Tiempo de trabajo</b>	<b>Coste (€)</b>
FT-IR	65,00	2	130,00
Ensayo Tracción	56,00	3	168,00
Ángulo de contacto	21,00	1	21,00
TGA	50,00	1	50,00
DSC	40,00	1	40,00

## Mano de obra

<u>Actividad</u>	<u>Precio (€/h)</u>	<u>Tiempo de trabajo</u>	<u>Coste (€)</u>
Parte experimental	8	250	2000
Parte bibliográfica	8	80	640

## Total

Se estima que el precio total de la realización del proyecto es de 3218,49 €

<u>Concepto</u>	<u>Precio Final (€)</u>
Reactivos	55,99
Materiales	113,05
Equipos	409,00
Mano de obra	2640,00
Total (€)	3218,49

## 8. Conclusiones

La finalidad de este proyecto era justificar la adición de un segundo polímero, en la concentración que fuese pertinente, al PLA para mejorar su comportamiento frente a la propiedad de la memoria de forma así como a la reacción del estímulo aplicado, su degradabilidad, biocompatibilidad y sus propiedades físicas y químicas. Todas estas propiedades son requeridas para la aplicación biomédica para la que se busca usar este material y prototipo, con la finalidad de servir como plataforma inteligente para potenciar la regeneración guiada de nervios fisurados o rotos dentro del cuerpo humano, técnica poco invasiva y novedosa.

Finalmente se ha conseguido documentar, tanto con datos empíricos como con un reporte fotográfico, una mezcla de PLA con PCL al 30% en peso, que mejora notablemente las propiedades del PLA puro para la aplicación médica planteada, incrementando su flexibilidad, capacidad de deformación y recuperación, la velocidad de reacción al estímulo y sin degenerar sus propiedades físicas o térmicas. Por otra parte se evalúa el proceso de fabricación y producción del material por diferentes técnicas así como del prototipo por impresión 3D, cuantificando cualitativa y cuantitativamente su comportamiento.

Dado que el comportamiento y propiedades de un polímero se ciñen estrictamente a su composición y disposición molecular es sumamente interesante plantear nuevos estudios de este tipo, donde se encuentren nuevas aplicaciones y comportamientos de estas mezclas tan interesantes y potencialmente tan ricas como son los polímeros, así como plantear nuevas metodologías de preparación y producción para estos.

## Bibliografía

**A. Lendlein, S. Kelch. 2002.** *Shape-Memory Polymers*. s.l. : Angewandte Chemie International, 2002.

**Alomoto Masabanda, Yadira Patricia, Ormaza Velásquez, Erika Daniela. 2020.** Obtención de ácido poliláctico (PLA) a partir del ácido láctico mediante el uso del catalizador de octoato de estaño.

*Universidad Central de Ecuador*. [En línea] 2020.

<http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/22682/1/T-UCE-0017-IQU-108.pdf>.

**Ehrmann, Guido Ehrmann and Andrea. 2021.** 3D printing of shape memory polymers. *Journal of Applied Polymer Science published by Wiley Periodicals LLC*. [En línea] 1 de 4 de 2021.

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/app.50847>.

**Fan Ji, Jianbo Li, Yunxuan Weng and Jie Ren. 2019.** Synthesis of PLA-based thermoplastic elastomer and study on preparation and properties of PLA-based shape memory polymers. *IOPSCIENCE*. [En línea] 23 de 12 de 2019. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab61a8/pdf>.

**Faneca, Xavier Martinez. 2021.** BCN3D Technologies, Inc. All Rights Reserved. *BCN3D*. [En línea] 1 de 1 de 2021. <https://www.bcn3d.com/wp-content/uploads/2020/02/BCN3D-Filaments-Technical-Data-Sheet-PLA.pdf>.

—. 2021. BCN3D Technologies, Inc. All Rights Reserved. *BCN3D Technologies, Inc. All Rights Reserved*. [En línea] 1 de 1 de 2021. <https://www.bcn3d.com/wp-content/uploads/2020/02/BCN3D-Filaments-Technical-Data-Sheet-PET-G.pdf>.

**García-León, Ricardo Andrés, Argotta-Hernandez, Breiner y Quintero-Quintero. 2020.** *Diseño de una máquina de termoconformados para la fabricación de filamento ABS Y PLA*. s.l. : WILDER, 2020.

**González, Edwin Ariel Segura. 2016.** Diseño, caracterización y comportamiento en servicio de materiales basados en ácido poliláctico (PLA) con potencial utilidad en el empaquetado de alimentos. *Universidad Carlos III de Madrid, España. DIALNET*. [En línea] 2 de 10 de 2016. **Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones** Bacterióloga, estudiante Doctorado en Ingeniería - Universidad del Valle. e-mail:liserna@hotmail.com Doctora en Ciencias Naturales Aplicadas - Profesora Departamento de Ingeniería de Alimentos - Universidad.

**Insuasti, Erick Ricardo Encalada. 2018.** NatureWorks. *NatureWorks*. [En línea] 11 de 12 de 2018. <https://es.scribd.com/document/395470836/Pla-2002d-Data-Sheet>.

**Kelch, Andreas Lendlein and Steffen. 2002.** Shape Memory Effect - From temporary shape to permanent shape. *Wile Online Library - WILEY-VCH Verlag GmbH, 69451 Weinheim, Germany*. [En

línea] 10 de 12 de 2002. <https://onlinelibrary-wiley-com.recursos.biblioteca.upc.edu/doi/epdf/10.1002/1521-3773%2820020617%2941%3A12%3C2034%3A%3AAID-ANIE2034%3E3.0.CO%3B2-M>.

**Laura Peponia, \*, Valentina Sessinia,b, Marina P. Arrietaa, Iván Navarro-Baenaa,b, Agueda Sonsecac. 2018.** *Thermally-activated shape memory effect on biodegradable nanocomposites based on PLA/PCL blend reinforced with hydroxyapatite.* Madrid, España : © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved., 2018.

**Liliana Serna, Aida Rogríguez and Fred Albán. 2003.** Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones. *Universidad del Valle: INGENIERIA Y COMPETITIVIDAD, Revista de ingeniería* . [En línea] 1 de 10 de 2003. [https://revistaingenieria.univalle.edu.co/index.php/ingenieria\\_y\\_competitividad/article/view/2301/3051](https://revistaingenieria.univalle.edu.co/index.php/ingenieria_y_competitividad/article/view/2301/3051).

**M. Barletta a, \*, A. Gisario b, M. Mehrpouya. 2020.** *4D printing of shape memory polylactic acid (PLA) components: Investigating the role of the operational parameters in fused deposition modelling (FDM).* Madrid, España : © 2020 The Society of Manufacturing Engineers. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved., 2020.

**M. Barletta, A. Gisario, M. Mehrpouya. 2021.** *4D printing of shape memory polylactic acid (PLA) components: Investigating the role of the operational parameters in fused deposition.* Roma, Roma, Roma : s.n., 1 de 1 de 2021.

**Martínez, Ana Inés Alarcón. 2017.** *Migración de Productos de Degradación de Poli(ácido láctico) de Envases a Simulantes de Alimentos Estudio Espectroscópico.* Madrid, España : ETSII UPM, 2017.

**P. Pagès, F. Carrascob\*, J. Gámez-Pérezc, O.O. Santanac y M.L. Maspoch. 25 marzo 2010.** *Processing of poly (lactic acid) (PLA) and PLA / montmorillonite nanocomposites in a pilot plant: A study of structural changes and thermal stability.* Terrassa, España : Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universitat Politècnica de Terrasa, 25 marzo 2010.

**Pilar Lafont Morgado, \*Andrés Díaz Lantada, ○Ignacio Rada Martínez, ○Antonio Jiménez Ramos, ○José Luis Hernández Riesco, \*Héctor Lorenzo Yustos, \*Julio Muñoz García. 2007.** POLÍMEROS CON MEMORIA DE FORMA EN EL DESARROLLO DE DISPOSITIVOS MÉDICOS. *ResearchGate*. [En línea] 25 de 10 de 2007. [https://www.researchgate.net/profile/Andres-Diaz-Lantada/publication/242132162\\_POLIMEROS\\_CON\\_MEMORIA\\_DE\\_FORMA\\_EN\\_EL\\_DESARROLLO\\_DE\\_DISPOSITIVOS\\_MEDICOS/links/0a85e53222194197b0000000/POLIMEROS-CON-MEMORIA-DE-FORMA-EN-EL-DESARROLLO-DE-DISPOSITIVOS-MEDICOS.p](https://www.researchgate.net/profile/Andres-Diaz-Lantada/publication/242132162_POLIMEROS_CON_MEMORIA_DE_FORMA_EN_EL_DESARROLLO_DE_DISPOSITIVOS_MEDICOS/links/0a85e53222194197b0000000/POLIMEROS-CON-MEMORIA-DE-FORMA-EN-EL-DESARROLLO-DE-DISPOSITIVOS-MEDICOS.p).

**S. SURIÑACH, M. D. BARO, S. BORDAS, N. CLAVAGUERA, M. T. CLAVAGUERA-MORA. 1992.** La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Universitat Autònoma de Barcelona, Diposit UB*. [En línea] 10 de 12 de 1992.  
<http://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/65456/1/098218.pdf>.

**Vicent Fombuena Borràs, Octavio Ángel Fenollar Gimeno and Néstor Montañés Muñoz. 2016.** Caracterización de materiales poliméricos. <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/67732/IPP-Fombuena%3bFenollar%3bMonta%3b1%3a9s%20-%20Caracterizaci%3bn%20de%20materiales%20polim%3a9ricos.pdf?sequence=4&isAllowed=y>. [En línea] 12 de 11 de 2016. <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/67732/IPP-Fombuena%3bFenollar%3bMonta%3b1%3a9s%20-%20Caracterizaci%3bn%20de%20materiales%20polim%3a9ricos.pdf?sequence=4&isAllowed=y>.

## Anexo A



---

### PLA

---

#### Description

PLA (Polylactic Acid) is a biodegradable, sustainable and food safe polymer made from organic sources.

It is the most common used filament in FFF 3D printers for its ease of use and a wide range of applications, especially those not mechanically or thermally demanding. Definitely a good starting point to learn about the 3D Printing manufacturing process.

#### Properties

- Detailed and glossy surface quality
- Good tensile strength
- Rigid, fragile behaviour
- Good UV resistance
- Withstand operating temperatures up to 50 °C.
- Odor-free, ideal for educational and office environments
- Compatible with PVA supports
- Low humidity resistance

#### Recommendations

Plastics absorb moisture from the air. For long periods of time without printing, it is recommended to keep the PLA spools in a box or airtight container with desiccant to keep them dry.

PLA emits low levels of gasses and particles when printed. We recommend printing it in a well-ventilated area to ensure a healthy environment.



## PLA - Technical information including:

Thermal properties		
	Typical valueT	est method
Melting temp.	115±35°C	ISO 11357
Vicat softening temp.6	0 °C	ISO 306
Glass transition temp.	57 °C	ISO 11357

Filament specifications	
Diameter	∅ 2.85 mm
Max roundness deviation	≥ 95%
Net filament weight	750 g
Specific gravity (ISO 1183)	1,24 g/cm³

Mechanical properties		
	Typical valueT	est method
MFR 210°C/2,16 kg9	,56 gr/10 min	ISO 1133
Tensile strength at yield	70 Mpa	ISO 527
Strain at yield	5 %	ISO 527
Strain at break	20 %	ISO 527
Tensile Modulus	3120 MPa	ISO 527
Impact strength-Charpy method 23 °C	3.4 kJ/m²	ISO 179
Moisture absorption	968 ppm	ISO 62

Printing settings	
Extruder temperature	90 °C - 220 °C
Bed temperature	65 °C
Speed	10-70 mm/s
Retraction speed	40 mm/s
Retraction distance	4 mm
Cooling fan	Yes
Minimum layer height	0.05 mm



---

## PET-G

---

### Description

PET-G (Polyethylene terephthalate glycol-modified) is a globally used copolyester, from plastic water bottles to cloth fibers and it is 100% recyclable.

As a technical material, PET-G provides good mechanical properties and improved chemical and thermal behaviours than PLA but with similar ease of use.

### Properties

- Outstanding chemical resistance
- Great dimensional stability and toughness
- Good glossy surface quality
- Good abrasion resistance
- High humidity resistance
- Operating temp. up to 70°C
- Low rate of ultrafine particles (UFP) and volatile organic compounds (VOC)
- Compatible with PVA supports

### Recomendations

Plastics absorb moisture from the air, it is recommended to keep the PET-G spools in a box or airtight container with desiccant to keep them dry.

For a better print quality use an enclosure.

PET-G emits low levels of gasses and particles when printed. We recommend printing it in a well-ventilated area.



## PET-G - Technical information including:

Mechanical properties		
	Typical valueT	est method
MFR190°C/2,16 kg6	.4 gr/10 min	ISO 1133
Tensile strength at yield5	0.4 Mpa	ISO 527
Strain at yield5	.9 %	ISO 527
Strain at break	22.7 %l	SO 527
Tensile Modulus	2020 MPa	ISO 527
Flexural modulus	2050 Mpa	ISO 178
Flexural strength	69 MPa	ISO 178
Impact strength-Charpy method 23 °C	8,1 kJ/m²	ISO 179
Rockwell Hardnessl	05	ASTM D785
Moisture absorption	1104 ppm	ISO 62

Thermal properties		
	Typical valueT	est method
Heat Deflection Temp	70 °CA	STM 648
Transparency	90 %	ASTM D1003

Filament specifications	
Diameter	Ø 2.85 mm
Max roundness deviation	≥ 95%
Net filament weight	750 g
Specific gravity (ISO 1183)	1.27 g/cc

Printing settings	
Extruder temperature	235 °C - 250 °C
Bed temperatureB	0 °C
Speed	25-50 mm/s
Retraction speed	60 mm/s
Retraction distance	5 mm
Cooling fan	Up to 60 %
Minimum layer height	0.1 mm

## **Anexo B**

PLAc muestra 4x1 – 3 juntas móviles – 3 ciclos: <https://youtu.be/WVvZDCCQk-A>

PLA/PCL30% 4x1 – 3 juntas móviles – 3 ciclos: <https://youtu.be/eKVDwApeY1A>

1r ciclo comparativa 2 a 2 – PLAc vs PLA/PCL 30%: <https://youtu.be/vbyhMmJHINo>

2º ciclo comparativa 2 a 2 – PLAc vs PLA/PCL 30%: <https://youtu.be/q18AoRuVap4>