



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena



**PROGRAMA DE DOCTORADO EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES**

**TESIS DOCTORAL**

**DESARROLLO, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE NANOFASES,  
NANOFLUIDOS Y NANOMATERIALES**

Presentada por Cristian Sánchez Rodríguez  
para optar al grado de Doctor  
por la Universidad Politécnica de Cartagena

Dirigida por:  
Dr. José Sanes Molina

Codirigida por:  
Dr. Ramón Pamies Porras

Cartagena, 2023



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena



**DOCTORAL PROGRAMME IN INDUSTRIAL TECHNOLOGIES**

**PHD THESIS**

**DEVELOPMENT, CHARACTERISATION AND PROPERTIES OF  
NANOPHASES, NANOFLUIDS AND NANOMATERIALS**

Presented by Cristian Sánchez Rodríguez  
to the Technical University of Cartagena in fulfilment of  
the thesis requirement for the award of PhD

Supervisor:  
Dr. José Sanes Molina

Co-supervisors:  
Dr. Ramón Pamies Porras

Cartagena, 2023

## Agradecimientos

Con esta tesis dejo constancia, por escrito, desde hoy y para la prosperidad, del amor que siento por la ciencia, por el continuo crecimiento, por el enseñar y por el aprender, por el escuchar y por el ser escuchado, por la infinita creencia de que las cosas se pueden hacer mejor, de que se puede ser mejor y de que rodeado de la compañía correcta, todo es mejor.

A mi director el Dr. José Sanes Molina, por ser un ejemplo del camino a seguir, habiendo dedicado una vida a la ciencia y la enseñanza. Gracias, por tu apoyo, tu sinceridad, tu constancia, tu buen hacer, cada uno de tus consejos y, sobre todo, cada una de las horas que has dedicado a ayudarme, en todo cuanto he necesitado. Gracias.

A mi codirector el Dr. Ramón Pamies Porras. Agradecerte, en primer lugar, el traerme hasta aquí, porque fue a ti a quien recurrí cuando decidí que este era el camino que quería seguir. Gracias por todo lo que has hecho por mí, desde la parte profesional, en la que has sido un mentor más que excepcional, hasta la parte humana, donde creo que has sido el ejemplo perfecto de que un gran profesional, también puede ser una gran persona. Gracias por absolutamente todo. Te debo mucho.

A mi tutora la Dra. María Dolores Bermúdez Olivares. Gracias por la atención prestada en mí y en mi crecimiento, tanto en este documento, como fuera de él. Gracias por transmitir tu infinita experiencia y conocimiento que, probablemente, jamás llegaré a alcanzar. Gracias por tu exigencia. Gracias por hacerme entender que un resultado excelente, requiere de un esfuerzo excelente. Ha sido un completo honor trabajar contigo.

A todos y cada uno de los integrantes del Departamento de Ingeniería Mecánica, Materiales y Fabricación de la Universidad Politécnica de Cartagena. Gracias, por haberme hecho sentir como uno más, estando disponibles siempre que me ha hecho falta algo. Siempre me han dicho que tengo mucha suerte de la gente con la que me rodeo, y realmente me siento afortunado de haber caído en este departamento. Todos y cada uno de vosotros, Fernando, Juan Ángel, Joaquín, Paco, María Dolores Avilés, Ana Eva, Isidoro, Ramón, Pepe, María Dolores Bermúdez, Luis, Pablo y Paloma, me tenéis para lo que necesitéis.

A mis compañeros doctorandos, gracias por cada café, cada palabra de apoyo, cada risa. Gracias por haber sido una parte fundamental de esta tesis, en especial a ti, la ahora Dra. María Dolores Avilés, por estar siempre ahí, dispuesta a ayudar, a quien sea, dejando de lado todo. Eres un ejemplo de altruismo y compañerismo. Gracias por todo, de corazón.

A los compañeros de la Østfold University College, lugar donde realicé mi estancia, y donde no me pude sentir más querido. Me recibisteis con los brazos abiertos y me despedisteis dejando la puerta abierta. Creo que no pude tener más suerte. A la Dra. Anna-Lena Kjøniksen, agradecer tu tiempo, experiencia, y conocimientos. Es un orgullo para mí poder decir que he compartido horas de laboratorio contigo. Agradecer en especial a la Dra. Susana García Sanfélix, por abrirme las puertas de tu casa, hacerme formar parte de tu círculo y ofrecerme todo de manera desinteresada. Fuisteis mi familia, cuando mi familia estaba muy lejos. Os llevaré siempre conmigo.

A todos y cada uno de los miembros del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica, por su trato y atención. Gracias por cada enseñanza dada, cada experimento, y cada consejo. A Alberto, María José, Ana Vanessa, Vicente y Elba, gracias.

A la Universidad Politécnica de Cartagena, lugar donde estudié, y donde, por suerte, acabé. Gracias, porque en estos pasillos se ha formado la persona que soy hoy en día. Para mí es todo un orgullo decir que he formado parte de esta universidad.

A mi compañera de vida, gracias, por entender que mi relación con la ciencia es algo casi enfermizo. Gracias por perdonar mis ausencias por las largas jornadas que paso en el laboratorio. Gracias por prestar atención a mis aburridas charlas sobre unos resultados de unos experimentos, que, siendo sinceros, no te importan. Gracias por esperarme mientras cumplía uno de mis sueños en Noruega. Gracias por convertir mi piso de estudiante en un hogar. Gracias por entender que, para mí, esto es mucho más que un simple trabajo, es mi vida. Gracias por ser el lugar al que voy cuando caigo rendido. Gracias, a ti y a Tronca, os debo todo.

A mi familia, a ese núcleo de amor incondicional, de apoyo, de respeto, de cariño infinito, no sería nada sin vosotros, en especial sin ti, mamá, gracias por demostrarme que todo es posible con esfuerzo, que a veces, un solo abrazo arropa más que dos. Gracias por creer en mí cuando no todo el mundo lo hizo. Gracias por pedirme y exigirme ser mejor persona cada día, porque lo más importante en la vida, es ser buena persona. Te esforzaste en que lo entendiera, y lo tengo grabado a fuego. Gracias por todo, siempre estaré en deuda con vosotros.

Finalmente, quiero dar gracias a mi abuelo. Estoy seguro de que me miras desde alguna parte, orgulloso de ver el profesional en el que me he convertido, pero sobre todo, de ver la persona en la que me he convertido. Fuiste Abuelo, Padre y amigo. Te recordaré siempre. Si le tengo que dedicar este trabajo a alguien, es a ti. Gracias.



## Resumen

La acumulación de plásticos de uso cotidiano derivados de combustibles fósiles supone un gran problema medioambiental a nivel global. Una de las estrategias que se siguen para solucionar este problema es el empleo de bioplásticos. Estos bioplásticos, aunque presentan numerosas propiedades de elevado interés, por lo general presentan peores propiedades mecánicas que los polímeros convencionales, de ahí que se modifiquen con nanofases, nanofluidos y nanomateriales.

Esta tesis se centra en el desarrollo, la caracterización y el estudio de las propiedades de diferentes nanomateriales, líquidos iónicos, nanofluidos y nanocomposites. El bioplástico seleccionado como matriz polimérica es el ácido poliláctico (PLA). Los nanomateriales utilizados son el óxido de grafeno (GO) y el óxido de zinc (ZnO). Los líquidos iónicos utilizados son los líquidos iónicos apróticos Hexafluorofosfato de 1-butiril-1-metilpirrolidinio (LPI104), Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio (LP106), Hexafluorofosfato de 1-butiril-3-metilimidazolio (LP104), Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio (L106) y Tetrafluoroborato de 1-butiril-3-metilimidazolio (L104) y el líquido iónico prótico Salicilato de Bis(2-hidroxietil)amonio (DSa). Se desarrollaron dos nuevos nanofluidos, el primero, combinando el líquido iónico LPI104 con el nanomaterial GO y el segundo combinando el líquido iónico prótico DSa con nanopartículas de ZnO. Este segundo nanofluido se desarrolló en la *Østfold University College* (Fredrikstad, Noruega), donde el doctorando realizó su estancia doctoral. Todos y cada uno de los líquidos iónicos, nanofases y nanofluidos se incorporaron a la matriz polimérica.

Se realizó una caracterización de la matriz polimérica, de los líquidos iónicos, de los nanomateriales, de las nanofases y de los nuevos nanocomposites desarrollados. Se han utilizado numerosas técnicas de caracterización y ensayo de materiales como microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja (FTIR), espectroscopía Raman, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétricos (TGA), ensayos reológicos, medida del ángulo de contacto, microscopía de luz polarizada, microperfilometría, espectroscopía ultravioleta-visible (UV), dureza, análisis dinamo-mecánico (DMA) y ensayos tribológicos.

Se realizó la calibración y puesta a punto del sistema de extrusión. Previo al procesado de los materiales se estudió la procesabilidad de la matriz polimérica. Una vez conocidas las condiciones óptimas de extrusión se procedió al procesado de todos y cada uno de los nanocomposites desarrollados en la tesis.

Se evaluó la reología de los nuevos nanofluidos estudiando la influencia de la concentración de la nanofase con la temperatura del ensayo y el gradiente de cizalla.

Se estudió cómo la modificación del PLA con los diferentes nanomateriales, líquidos iónicos y nanofluidos altera el comportamiento viscoelástico del polímero a través de ensayos oscilatorios evaluando la influencia de la temperatura.

Una de las limitaciones que presentan los bioplásticos es su escasa resistencia a la fricción y al desgaste. Para dar solución a esta problemática, se pueden aplicar lubricantes sobre la superficie del polímero o bien modificar el polímero para mejorar sus propiedades tribológicas. Mediante ensayos tribológicos se puede determinar el coeficiente de fricción del polímero en seco, del polímero con un lubricante en la superficie y del polímero modificado para analizar el efecto de los líquidos iónicos y los nanofluidos sobre las propiedades tribológicas.

Tras los ensayos tribológicos, se estudiaron las huellas de desgaste con la ayuda de un microperfilómetro, evaluando el daño superficial generado tras el ensayo y comparando las diferentes tasas de desgaste.

Se ha observado que todos los líquidos iónicos y todos los nanofluidos utilizados reducen el coeficiente de fricción y el daño superficial cuando se utilizan como lubricantes externos sobre el polímero. Cuando se utilizan como lubricantes internos se observa que los líquidos iónicos apróticos que contienen el anión hexafluorofosfato no mejoran las propiedades tribológicas del polímero ni reducen el daño superficial. En cambio, tanto los líquidos iónicos apróticos que contienen el anión tetrafluoroborato, como el líquido iónico prótico y el nanofluido preparado a partir del líquido iónico prótico con óxido de zinc reducen notablemente el coeficiente de fricción de la matriz polimérica y el daño superficial.

## Abstract

The accumulation of domestic plastics derived from fossil fuels is a major global environmental problem. One of the strategies being pursued to confront this problem is the use of bioplastics. Although bioplastics have many interesting properties, they generally have poorer mechanical properties than conventional polymers. Hence, they are commonly modified with nanofillers, nanofluids and nanomaterials.

This thesis focuses on the development, characterization and study of the properties of different nanomaterials, ionic liquids, and nanofluids to be included into bioplastic matrices. The biopolymer selected as polymeric matrix is polylactic acid (PLA). The nanomaterials used are graphene oxide (GO) and zinc oxide (ZnO). The ionic liquids used are the aprotic ionic liquids 1-butyl-1-methylpyrrolidinium hexafluorophosphate (LPI104), 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (LP106), 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (LP104), 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (L106) and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (L104), and the protic ionic liquid Bis(2-hydroxyethyl)ammonium salicylate (DSa). Two nanofluids were developed, the first one combines the ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium hexafluorophosphate (LPI104) with the nanomaterial graphene oxide (GO), and the second one combines the protic ionic liquid Bis(2-hydroxyethyl)ammonium salicylate (DSa) with the nanomaterial zinc oxide (ZnO). This second nanofluid was developed at Østfold University College (Fredrikstad, Norway), during a pre-doctoral stay.

A characterization of the polymeric matrix, ionic liquids, nanomaterials, nanophases and the newly developed nanocomposites was conducted. Numerous materials characterization and testing techniques have been used such as scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), rheological testing, contact angle measurement, surface profilometry, ultraviolet-visible (UV) spectroscopy, hardness, dynamo-mechanical analysis (DMA) and tribological testing.

Calibration and tuning of the extrusion system was performed. Prior to the processing of the materials, a study of the processability of the polymer matrix was carried out. Once the optimum extrusion conditions were known, the processing of each one of the nanocomposites that were studied in the thesis was conducted.

The rheology of the new nanofluids was evaluated by studying the influence of the nanophase concentration with the test temperature and shear gradient.

The viscoelastic behavior of PLA with different nanomaterials, ionic liquids and nanofluids was studied through oscillatory tests evaluating the influence of temperature.

One of the limitations of bioplastics is their poor resistance to friction and wear. To solve this problem, lubricants can be applied to the surface of the polymer, or the polymer can be modified to improve its tribological properties. Tribological tests can be used to determine the coefficient of friction of the dry polymer, the polymer with a lubricant on

the surface and the modified polymer to analyze the effect of nanofluids and nanophases on the tribological properties.

After the tribological tests, wear tracks were studied with the help of a microprofilometer, evaluating the surface damage generated after the test and measuring the different wear rates.

It has been observed that all ionic liquids and all nanofluids used reduce the coefficient of friction and surface damage when used as external lubricants on the polymer. When used as internal lubricants, it is observed that aprotic ionic liquids containing hexafluorophosphate anion do not improve the tribological properties of the polymer or reduce surface damage. In contrast, both the aprotic ionic liquids containing the tetrafluoroborate anion, the protic ionic liquid and the nanofluid prepared from the protic ionic liquid and zinc oxide significantly reduce the coefficient of friction of the polymer matrix and the surface damage.

## Abreviaturas y símbolos

%R	Porcentaje de recuperación viscoelástica
1D	Una dimensión
2D	Dos dimensiones
$2\theta$	Ángulo entre el haz incidente y el refractado
3D	Tres dimensiones
AFM	Microscopio de fuerza atómica
BET	Área superficial específica (Brunauer-Emmett-Teller)
CBN	Nanofases basadas en carbono
CE	Electroforesis capilar
CG	Cromatografía de gases
CNT	Nanotubos de carbono
CNW	Nanofibras de celulosa
COF	Coefficiente de fricción
CrGO	Óxido de grafeno reducido químicamente
$\mathcal{D}$	Polidispersidad
DC	Corriente continua
$d_{hkl}$	Distancia interplanar
DMA	Análisis dinamo-mecánico
DSa	Salicilato de Bis(2-hidroxietil)amonio
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DSZ	DSa + 1%ZnO
E	Módulo de elasticidad
$E'$	Módulo de almacenamiento
$E''$	Módulo de pérdida
$E_a$	Energía de activación
EDX	Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía
EVA	Etilvinilacetato
FDM	Modelado por deposición fundida
FR	Retardantes de llama
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
$G'$	Módulo elástico
$G''$	Módulo viscoso
GBN	Nanofases basadas en grafeno
GnP	Nanoplaquetas de grafeno
GO	Óxido de grafeno
GPC	Cromatografía por permeación de gel
$H_c$	Calor específico
HPLC	Cromatografía líquida de alta presión
I+D	Innovación más desarrollo
$I_0$	Intensidad del haz incidente
ICDD	Centro Internacional de Datos de Difracción
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
LI	Líquido iónico
$I_t$	Transmitancia
L	Longitud
L104	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio
L106	Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio
LP104	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio
LP106	Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio

LPI104	Hexafluorofosfato de 1-butil-1-metilpirrolidinio
LVR	Región de viscoelasticidad lineal
MFI	Índice de fluidez
$M_n$	Masa molar promedio en número
M-PEG	Metoxipolietilenglicol
$M_w$	Masa molar promedio en peso
n	Número de orden
PA	Poliamida
PBAT	Poli(butilén adipato-co-tereftalato)
PCA	Policaprolactona
PCNC	Nanocomposites poliméricos conductores
Pd	Profundidad de penetración
PDLA	Ácido poli-D-láctico
PDLLA	Ácido poli-D-L-láctico
PDSa	PLA + 5% DSa
PDZ	PLA + 5% DSa + 1% ZnO
PE	Polietileno
PEG400	Polietilenglicol 400
PE-HD	Polietileno de alta densidad
PE-LD	Polietileno de baja densidad
PET	Polietilentereftalato
PGL	PLA + 5% LPI104 + 1% GO
PGO	PLA + 1% GO
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Polihidroxibutirato
PHBV	Polihidroxibutilvalerato
PL4	PLA + 5% L104
PL6	PLA + 5% L106
PLA	Ácido Poliláctico
PLLA	Ácido poli-L-láctico
PLP	PLA + 5% LPI104
PLP4	PLA + 5% LP104
PLP6	PLA + 5% LP106
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
ppm	Partes por millón
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoroetileno
PU	Poliuretano
PVC	Policloruro de vinilo
PVDC	Policloruro de vinilideno
Rd	Profundidad residual
rGO	Óxido de grafeno reducido
RTIL	Líquidos iónicos a temperatura ambiente
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SME	Energía mecánica específica
$\tan(\delta)$	Factor de pérdida
$T_c$	Temperatura de cristalización
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
$T_g$	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico

THF	Tetrahidrofurano
$T_m$	Temperatura de fusión
TrGO	Óxido de grafeno térmicamente reducido
UV	Ultravioleta-visible
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X
$\Delta C_p$	Capacidad calorífica específica
$\Delta H_c$	Entalpía de cristalización
$\Delta H_{rel}$	Entalpía de relajación
$\lambda$	Longitud de onda
$\tau$	Turbidez
$\eta(\dot{\gamma})$	Viscosidad dinámica
$\eta'(\omega)$	Viscosidad estática

# Índice

Agradecimientos.....	i
Resumen.....	iii
Abstract.....	v
Abreviaturas y símbolos.....	vii
1. Introducción.....	1
1.1. Bioplásticos.....	3
1.2. Ácido poliláctico (PLA).....	5
1.3. Aditivos del ácido poliláctico (PLA).....	8
1.3.1. Líquidos Iónicos.....	9
1.3.2. Nanorrefuerzos utilizados en nanocomposites de PLA.....	12
1.3.2.1. Óxido de grafeno.....	14
1.3.2.2. Nanopartículas de óxido de zinc.....	16
1.3.2.3. Dispersión de nanomateriales en líquidos iónicos. Ionanofluidos.....	18
1.4. Nanocomposites de PLA con nanofases y/o LIs.....	19
1.4.1. Nanomateriales y PLA.....	20
1.4.2. Líquidos iónicos y PLA.....	23
1.4.3. Ionanofluidos y PLA.....	24
1.5. Tecnologías de procesamiento para nanocomposites de PLA.....	25
1.5.1. Método de mezcla en disolución.....	25
1.5.2. Método de mezcla en fase fundida.....	26
1.5.2.1. Procesado de nanocomposites mediante extrusión.....	26
1.6. Viscoelasticidad.....	28
1.7. Tribología.....	29
1.8. Antecedentes.....	31
2. Objetivos.....	34
Objectives.....	35
3. Materiales, equipos y procedimiento experimental.....	37
3.1. Materiales.....	37
3.1.1. Ácido poliláctico (PLA).....	37
3.1.1.1. PLA RXP 7503 NATURAL.....	37
3.1.1.2. PLA Ingeo Biopolymer 2003D.....	38
3.1.2. Nanopartículas.....	39
3.1.2.1. Óxido de grafeno.....	39



3.1.2.2. Nanopartículas de óxido de zinc .....	41
3.1.3. Líquidos iónicos .....	41
3.1.3.1. Hexafluorofosfato de 1-butil-1-metilpirrolidinio (LPI104) .....	41
3.1.3.2. Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio (LP106).....	42
3.1.3.3. Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio (LP104) .....	42
3.1.3.4. Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio (L106) .....	42
3.1.3.5. Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio (L104) .....	43
3.1.3.6. Salicilato de bis(2-hidroxietil)amonio (DSa) .....	43
3.1.4. Isopropanol.....	44
3.1.5. Acero inoxidable AISI 316L.....	44
3.2. Equipos.....	45
3.2.1. Equipos para la preparación de las muestras .....	45
3.2.1.1. Balanza de precisión .....	45
3.2.1.2. Ultrasonidos.....	45
3.2.1.3. Molino ultracentrífugo .....	46
3.2.1.4. Estufa de vacío .....	47
3.2.1.5. Línea de micro-extrusión .....	48
3.2.1.5.1. Microextrusora.....	48
3.2.1.5.2. Configuración del tornillo .....	50
3.2.1.5.3. Bañera de enfriamiento.....	52
3.2.1.5.4. Equipo auxiliar multifuncional .....	53
3.2.1.6. Prensa neumática .....	54
3.2.1.7. Impresora 3D .....	55
3.2.2. Equipos para caracterización y análisis .....	56
3.2.2.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX) .....	56
3.2.2.2. Equipo de metalizado ( <i>sputter coating</i> ) .....	57
3.2.2.3. Microscopio electrónico de transmisión (TEM) .....	57
3.2.2.4. Difractómetro de rayos X.....	58
3.2.2.5. Espectrofotómetro infrarrojo (FTIR).....	59
3.2.2.6. Espectrómetro Raman .....	60
3.2.2.7. Calorímetro diferencial de barrido (DSC).....	61
3.2.2.8. Termobalanza (TGA).....	61
3.2.2.9. Reómetros.....	62
3.2.2.9.1. Reómetro <i>AR-G2 TA Instruments</i> .....	62

3.2.2.9.2. Reómetro <i>Anton Paar MCR302</i> .....	63
3.2.2.10. Medidor del ángulo de contacto .....	64
3.2.2.11. Microscopio óptico.....	64
3.2.2.12. Microperfilómetro .....	65
3.2.2.13. Espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV) .....	65
3.2.3. Equipos empleados en técnicas de ensayo .....	66
3.2.3.1. Durómetro .....	66
3.2.3.2. Analizador dinámico-mecánico .....	67
3.2.3.3. Tribómetros .....	67
3.2.3.3.1. Tribómetro para ensayos rotacionales.....	67
3.2.3.3.2. Tribómetro para ensayos de deslizamiento lineal.....	68
3.3. Procedimientos experimentales.....	69
3.3.1. Procesabilidad del PLA puro.....	69
3.3.1.1. Calibración del sistema de alimentación de la extrusora .....	69
3.3.1.2. Calibración del caudal de alimentación.....	71
3.3.1.3. Perfiles de temperaturas y ventanas de procesabilidad.....	73
3.3.1.4. Cálculo de los valores de energía mecánica específica.....	75
3.3.2. Obtención de los nuevos materiales.....	76
3.3.2.1. PLA modificado con el líquido iónico LPI104 y nanopartículas de GO .....	76
3.3.2.1.1. Modificación de GO con LPI104 .....	76
3.3.2.1.2. Modificación del PLA con las nanopartículas de GO, el líquido iónico LPI104 y la nanofase híbrida GO-LPI104 .....	77
3.3.2.1.3. Obtención de los pellets de los materiales PLA, PLP, PGO y PGL....	78
3.3.2.2. PLA modificado con los líquidos iónicos LP106, LP104, L106, L104 y DSa .....	78
3.3.2.2.1. Modificación del PLA con los líquidos iónicos LP106, LP104, L106, L104 y DSa.....	79
3.3.2.2.2. Obtención de los pellets de los materiales PLP6, PLP4, PL6, PL4 y PDSa.....	80
3.3.2.2.3. Obtención de discos mediante moldeo por compresión para los ensayos tribológicos de los materiales PLP6, PLP4, PL6, PL4 y PDSa. ....	80
3.3.2.3. PLA modificado con DSa y nanopartículas de ZnO.....	81
3.3.2.3.1. Modificación de nanopartículas de ZnO con el líquido iónico DSa ....	81
3.3.2.3.2. Modificación del PLA con el nanofluido DSZ .....	81
3.3.2.3.3. Obtención de pellets del material PDZ.....	82

3.3.2.3.4. Obtención de discos mediante moldeo por compresión para los ensayos tribológicos del material PDZ .....	82
3.3.2.4. PLA modificado con LPI104 para impresión 3D.....	82
3.3.2.4.1. Modificación del PLA con el líquido iónico LPI104 .....	82
3.3.2.4.2. Obtención de filamento mediante extrusión del material PLP.....	82
3.3.2.4.3. Obtención de probetas mediante impresión 3D (FDM) para los ensayos tribológicos de los materiales PLA y PLP .....	85
3.3.3. Caracterización de las nanofases utilizadas y de las muestras extruidas.....	86
3.3.5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	86
3.3.5.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	86
3.3.5.3. Difracción de rayos X (XRD) .....	87
3.3.5.4. Espectroscopía infrarroja (FTIR) .....	88
3.3.5.5. Espectroscopía Raman.....	88
3.3.5.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	89
3.3.5.7. Análisis termogravimétrico (TGA).....	90
3.3.6. Estudio de la huella de desgaste.....	91
3.3.7. Moldeo por compresión de las muestras.....	92
3.3.8. Técnicas de ensayo.....	92
3.3.8.1. Ensayos de dureza .....	92
3.3.8.2. Ensayos viscoelásticos.....	93
3.3.8.2.1. Ensayos reológicos .....	93
3.3.8.2.2. Ensayos dinámico-mecánicos .....	95
3.3.8.3. Ensayos tribológicos.....	95
3.3.8.3.1. Ensayos punzón sobre disco .....	96
3.3.8.3.2. Ensayos de movimiento lineal oscilatorio.....	96
4. Discusión de resultados .....	99
4.1. Modificación, extrusión y caracterización de nanocomposites de PLA modificado con óxido de grafeno, líquido iónico LPI104 y la nanofase híbrida GO-LPI104.....	99
4.1.1. Caracterización de las nanofases utilizadas y de las muestras extruidas.....	99
4.1.1.1. Morfología (SEM-EDX y TEM) .....	99
4.1.1.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	99
4.1.1.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	102
4.1.1.2. Difracción de rayos X .....	103
4.1.1.3. Espectroscopía infrarroja (FTIR) .....	106
4.1.1.4. Espectroscopía Raman.....	108

4.1.1.5. Termogravimetría (TGA) .....	110
4.1.1.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	113
4.1.1.7. Análisis dinámico mecánico (DMA) .....	115
4.1.1.8. Reología.....	116
4.1.1.8.1. Estudio reológico del PLA.....	116
4.1.1.8.2. Estudio reológico de los materiales PLP, PGO y PGL .....	123
4.2. Modificación de una matriz de PLA con diferentes líquidos iónicos.....	127
4.2.1. Caracterización de los líquidos iónicos y los nuevos materiales.....	127
4.2.1.1. Análisis termogravimétrico (TGA).....	127
4.2.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	128
4.2.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	129
4.2.1.4. Espectroscopía Raman.....	133
4.2.1.5. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV).....	135
4.2.2. Estudio reológico de los líquidos iónicos utilizados .....	136
4.2.3. Estudio tribológico de los nuevos nanocomposites de PLA modificados con líquidos iónicos .....	139
4.2.3.1. Medida del ángulo de contacto de los líquidos iónicos sobre la superficie de los discos de PLA.....	139
4.2.3.2. Medida de la dureza de los discos de PLA.....	141
4.2.3.3. Resultados de los ensayos tribológicos de deslizamiento lineal oscilatorio	141
4.2.3.3.1. Ensayos tribológicos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación externa.....	141
4.2.3.3.2. Ensayos tribológicos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación interna .....	146
4.2.3.4. Resultados de los ensayos tribológicos punzón sobre disco .....	153
4.2.3.4.1. Ensayos de punzón sobre disco con lubricación externa.....	153
4.2.3.4.2. Ensayos punzón sobre disco con lubricación interna.....	157
4.2.3.5. Resumen de resultados de los ensayos tribológicos .....	161
4.3. Modificación de PLA con un nuevo nanofluido .....	162
4.3.1. Caracterización del nanofluido y el nuevo nanocomposite .....	162
4.3.1.1. Análisis termogravimétrico (TGA).....	162
4.3.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	164
4.3.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	166
4.3.1.4. Espectroscopía Raman.....	168
4.3.1.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	170

4.3.1.6. Ultravioleta-visible (UV) .....	171
4.3.1.7. Reología.....	173
4.3.2. Estudio tribológico del nuevo nanofluido y el nuevo nanocomposite .....	175
4.3.2.1. Lubricación externa .....	176
4.3.2.1.1. Estudio microscópico de los punzones.....	176
4.3.2.1.2. Perfilometría de los discos de PLA tras los ensayos de lubricación externa realizados .....	177
4.3.2.2. Lubricación interna.....	177
4.3.2.2.1. Estudio microscópico de los punzones.....	178
4.3.2.2.2. Topografía superficial del disco de PDZ tras los ensayos de lubricación interna. ....	179
4.4. Impresión 3D de PLA modificado con el líquido iónico Hexafluorofosfato de 1-butil-1-metilpirrolidinio (LPI104).....	180
4.4.1. Caracterización del PLA <i>Ingeo Biopolymer 2003D</i> y el nuevo nanocomposite PLP .....	180
4.4.1.1. Análisis termogravimétrico (TGA).....	180
4.4.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	181
4.4.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	182
4.4.1.4. Reología.....	183
4.4.2. Estudio de la superficie de la probeta obtenida mediante impresión 3D .....	184
4.4.3. Ensayos tribológicos de deslizamiento lineal oscilatorio.....	185
4.4.4. Perfilometría de las probetas ensayadas.....	189
5. Conclusiones .....	193
Conclusions .....	195
6. Futuras líneas de trabajo .....	198
7. Referencias.....	200
7.1. Análisis de las referencias utilizadas.....	231
7.2. Producción científica derivada de la tesis .....	232

## Índice de figuras

Figura 1. Estructuras químicas de las moléculas PP (a), PE (b) y PVC (c) .....	2
Figura 2. Estructuras químicas del ámbar (a), la gutapercha (b) y la goma de laca (c).....	3
Figura 3. Estructura química del PLA.....	6
Figura 4. Ácido-L-láctico (izquierda) y ácido-D-láctico (derecha).....	6
Figura 5. Calorimetría diferencial de barrido del ácido poliláctico [57]. .....	8
Figura 6. Ejemplos de las estructuras químicas de un líquido iónico aprótico (a) y uno prótico (b). .....	10
Figura 7. Nanorrelleno tipo placa (a), tipo fibra (b) y tipo nanopartícula (c).....	13
Figura 8. Nanoestructuras de carbono según su estado de hibridación [99].....	14
Figura 9. Estructura del óxido de grafeno [110].....	15
Figura 10. Imagen SEM de un microcircuito de GO [117]. .....	16
Figura 11. Microscopía SEM de nanopartículas de óxido de zinc [128].....	17
Figura 12. Tiempo hasta el pico de cristalización en función del contenido en óxido de grafeno [212].....	21
Figura 13. Partes principales de un husillo.....	27
Figura 14. Micrografía SEM de una huella con mecanismo stick-slip [273]. .....	30
Figura 15. Estructura química del PLA. ....	37
Figura 16. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del PLA RXP 7503 Natural .....	38
Figura 17. Calorimetría diferencial de barrido del PLA Ingeo Biopolymer 2003D. ....	39
Figura 18. Micrografía TEM de la superficie del óxido de grafeno “av-GOx-40”. .....	40
Figura 19. Espectro Raman del óxido de grafeno “av-GOx-40”. .....	40
Figura 20. Nanopartículas de óxido de zinc.....	41
Figura 21. Estructura química del LPI104. ....	41
Figura 22. Estructura química del líquido iónico LP106.....	42
Figura 23. Estructura química del líquido iónico LP104.....	42
Figura 24. Estructura química del líquido iónico L106. ....	42
Figura 25. Estructura química del líquido iónico L104. ....	43
Figura 26. Estructura química del líquido iónico DSA. ....	43
Figura 27. Microestructura del acero AISI 316L (10x).....	44
Figura 28. Balanza de precisión Sartorius Entris224i-1S.....	45
Figura 29. Equipo de ultrasonidos Sartorius Labsonic M.....	45
Figura 30. Molino ultracentrífugo RETSCH ZM 200.....	46
Figura 31. Sistema de alimentación desarrollado para el molino ultracentrífugo. ....	46

Figura 32. Esquema de montaje utilizado entre el Arduino-servomotor .....	47
Figura 33. Estufa de vacío Binder APT VD23 (izquierda) y bomba de vacío (derecha).....	47
Figura 34. Microextrusora TwinLab 10 mm.....	48
Figura 35. Doble husillo corrotante entrelazado.....	49
Figura 36. Sistema de alimentación con tolva (derecha) y entrada a la extrusora (izquierda). .....	49
Figura 37. Panel táctil de operación de la microextrusora. ....	50
Figura 38. Configuración de doble husillo corrotante.....	50
Figura 39. Disposición de los distintos elementos montados en los husillos. ....	52
Figura 40. Baño atemperado formado por un sistema de recirculación de agua (izquierda) y una bañera (derecha).....	53
Figura 41. Distintas configuraciones del equipo auxiliar multifuncional. ....	53
Figura 42. Peletizadora.....	54
Figura 43. Peletizadora transformada en recolectora de hilo. ....	54
Figura 44. Prensa neumática EP16.....	55
Figura 45. Impresora Creality Ender 3 Pro.....	55
Figura 46. Microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N-EDX.....	57
Figura 47. Equipo SC7610 de Quarum Technologies.....	57
Figura 48. Microscopio electrónico de transmisión (TEM) Jeol JEM-2010. ....	58
Figura 49. Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance.....	59
Figura 50. Espectrómetro Infrarrojo Thermo Nicolet 5700. ....	59
Figura 51. Equipo Raman UHTS 300 completo.....	60
Figura 52. Calorímetro diferencial de barrido DSC 822E.....	61
Figura 53. Termobalanza TGA/DSC 1HT .....	62
Figura 54. Reómetro AR-G2.....	62
Figura 55. Reómetro Anton Paar MCR302. ....	63
Figura 56. Medidor de ángulo de contacto DSA30B.....	64
Figura 57. Microscopio óptico Olympus BH-2.....	64
Figura 58. Microperfilómetro Talysurf CLI 500. ....	65
Figura 59. Ultravioleta-visible Thermo Scientific Evolution 201. ....	66
Figura 60. Microdurómetro digital Time TH210 .....	66
Figura 61. Analizador dinámico-mecánico TA Q800.....	67
Figura 62. Tribómetro ISC-200 .....	68
Figura 63. Tribómetro TRB .....	68

Figura 64. Recta de calibrado del motor viejo. ....	70
Figura 65. Recta de calibrado del motor nuevo.....	71
Figura 66. Sistema de alimentación de material a la extrusora. ....	71
Figura 67. Proceso de calibración del caudal de alimentación .....	72
Figura 68. Resultados de la calibración del caudal de alimentación para el PLA. ....	72
Figura 69. Perfiles de temperaturas seleccionados.....	74
Figura 70. Ventana de procesabilidad en función de la SME.....	76
Figura 71. Nanofase híbrida GO-LPI104 .....	77
Figura 72. PLA (a), PLP (b), PGO (c) y PGL (d) antes de ser extruidos. ....	77
Figura 73. Muestras en forma de pellets de PLA (a), PLP (b), PGO (c) y PGL (d). ....	78
Figura 74. Esquema del método utilizado para la incorporación de los líquidos iónicos al PLA. ....	79
Figura 75. Muestras PLP6 (a), PLP4 (b), PL6 (c), PL4 (d) y PDSa (e) tras ser extruidas.....	79
Figura 76. Líquido iónico prótico DSA. ....	80
Figura 77. Disco de PLA obtenido mediante moldeo por compresión.....	81
Figura 78. Nanofluido DSZ. ....	81
Figura 79. Muestra de PDZ antes de ser extruida.....	82
Figura 80. Probeta impresa en 3D de PLA puro.....	85
Figura 81. Esquema del funcionamiento de un difractor de rayos X.....	87
Figura 82. Esquema del funcionamiento de un espectrofotómetro infrarrojo. ....	88
Figura 83. Esquema de volúmenes para el estudio de la huella de desgaste .....	91
Figura 84. Esquema de áreas para el estudio de la huella de desgaste.....	92
Figura 85. Reómetro rotacional en ensayo oscilatorio .....	94
Figura 86. Configuración a flexión en tres puntos.....	95
Figura 87. Configuración ensayos punzón sobre disco.....	96
Figura 88. Ilustración del ensayo movimiento lineal oscilatorio .....	97
Figura 89. Micrografía SEM y espectro EDX de PLA puro. ....	100
Figura 90. Micrografía de la muestra PLP.....	100
Figura 91. $K\alpha$ del flúor y el fósforo.....	101
Figura 92. Espectro EDX del PLA modificado con líquido iónico (PLP). ....	101
Figura 93. Mapas elementales de los elementos flúor (F) y fósforo (P) de la muestra PLP. ....	101
Figura 94. Micrografía SEM y espectro EDX del PGL. ....	102
Figura 95. Mapas elementales de Flúor (F) y fósforo (P) de la muestra PGL. ....	102



Figura 96. Micrografías TEM de la muestra de PGO (PLA + 1% GO).....	103
Figura 97. Micrografías TEM de la muestra de PGL (PLA + 5% LI + 1% GO). .....	103
Figura 98. Difractogramas de las muestras de PLA (a), líquido iónico LPI104 (b) y óxido de grafeno (c). .....	104
Figura 99. Difractograma del óxido de grafeno modificado con el líquido iónico LPI104. ....	105
Figura 100. Difractogramas de PLA, PLP (PLA + 5% LPI104), PGO (PLA + 1% GO) y PGL (PLA + 5% LPI104 + 1% GO).....	105
Figura 101. Espectros FTIR del PLA puro (a), líquido iónico (b) y óxido de grafeno (c). 106	
Figura 102. Espectros FTIR de los nanocomposites PLA, PLP, PGO y PGL.....	108
Figura 103. Espectros Raman del PLA (a), LPI104 (b) y GO (c).....	109
Figura 104. Espectros Raman de los nanocomposites PLA, PLP, PGO y PGL. ....	110
Figura 105. Curvas TGA de las muestras PLA (a), LPI104 (b) y GO (c).....	111
Figura 106. Curvas TGA de las muestras PLA, PLP, PGO y PGL. ....	111
Figura 107. Estabilidad térmica del líquido iónico LPI104.....	112
Figura 108. Estabilidad térmica a 170 °C de las muestras PLA, PLP, PGO y PGL. ....	113
Figura 109. Curvas DSC de PLA(a), LPI104 (b) y GO (c). ....	114
Figura 110. Curvas DSC de las muestras de PLA, PLP, PGO y PGL.....	114
Figura 111. Evolución del módulo de almacenamiento (a) y de pérdida (b) con la temperatura de las muestras PLA, PLP, PGO y PGL. ....	115
Figura 112. Variación del módulo elástico (G') (a) y viscoso (G'') (b) con la deformación a distintas temperaturas para el PLA puro. ....	116
Figura 113. Curvas de G' (a), G'' (b) y viscosidad compleja (c) del PLA. ....	118
Figura 114. Curvas de G' y G'' frente a la frecuencia para el PLA puro a 150 °C. ....	118
Figura 115. Pendientes del módulo elástico (a), módulo viscoso (b) y la viscosidad compleja (c) del PLA a 150 °C.....	119
Figura 116. Curvas de flujo del PLA.....	121
Figura 117. Correlaciones de Cox-Merz de la muestra PLA en el rango de temperaturas de 150 a 210 °C.....	122
Figura 118. Barridos de frecuencia a diferentes temperaturas para las muestras PLA, PLP, PGO y PGL.....	124
Figura 119. Tiempos de relajación de las muestras PLA, PLP y PGO. ....	125
Figura 120. Viscosidad compleja a diferentes temperaturas de las muestras PLA, PLP, PGO y PGL.....	126
Figura 121. Análisis termogravimétrico de: a) líquidos iónicos; b) PLA puro y modificado con los distintos líquidos iónicos.....	127

Figura 122. Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) del PLA y los PLA modificados.....	129
Figura 123. Espectro FTIR de los líquidos iónicos apróticos: a) LP106 y LP104; b) L106 y L104. ....	130
Figura 124. Espectro FTIR de la muestra de líquido prótico DSa. ....	131
Figura 125. Espectros FTIR de las muestras de PLA y PLA modificado con los distintos líquidos iónicos.....	132
Figura 126. Picos característicos del espectro Raman de los líquidos iónicos apróticos: a) LP106 y LP104; b) L106 y L104.....	133
Figura 127. Espectro Raman del líquido iónico prótico DSa.....	134
Figura 128. Espectros Raman de las muestras de PLA y PLA modificado con los diferentes líquidos iónicos.....	135
Figura 129. Espectro ultravioleta-visible de los diferentes líquidos iónicos estudiados. ....	136
Figura 130. Variación de la viscosidad con el gradiente de cizalla de los diferentes líquidos iónicos.....	136
Figura 131. Variación de la viscosidad con la temperatura para cada uno de los líquidos iónicos estudiados. ....	138
Figura 132. Resultados tribológicos de deslizamiento lineal oscilatorio en ensayos de lubricación externa sobre PLA.....	142
Figura 133. Bolas utilizadas para los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación externa.....	142
Figura 134. Perfiles 3D de los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio sobre PLA sin lubricación y con lubricación externa.....	143
Figura 135. Perfiles transversales de las huellas de los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación externa (nótese la escala en nanómetros para LP106 y DSa)..	144
Figura 136. Micrografías electrónicas de barrido de las huellas resultantes de los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio de las muestras de PLA sin lubricación y PLA lubricado con L104. ....	145
Figura 137. Ensayos tribológicos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación interna. ....	147
Figura 138. Micrografías de las bolas con las que se realizaron los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio sobre muestras de PLA puro y de los distintos nanocomposites preparados.....	148
Figura 139. Perfiles 3D de las huellas derivadas de los ensayos tribológicos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación interna.....	148
Figura 140. Perfiles transversales de las huellas de los ensayos de deslizamiento transversal oscilatorio con lubricación interna. ....	149
Figura 141. Micrografías SEM de las huellas resultantes de los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación interna.....	151

Figura 142. Micrografías SEM ampliadas de las huellas resultantes de los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio de los materiales PLA, PLP6 y PLP4.....	152
Figura 143. Resultados tribológicos de punzón sobre disco con lubricación externa de todas las muestras. ....	154
Figura 144. Bolas utilizadas en los ensayos punzón sobre disco con lubricación externa. ....	155
Figura 145. Perfiles 3D de las huellas de desgaste en los ensayos de punzón sobre disco con lubricación externa.....	155
Figura 146. Perfil transversal de la huella sobre PLA tras el ensayo punzón sobre disco con lubricación externa.....	156
Figura 147. Resultados tribológicos de los ensayos punzón sobre disco con lubricación interna de todos los materiales.....	157
Figura 148. Bolas utilizadas para los ensayos punzón sobre disco realizados con lubricación interna.....	158
Figura 149. Perfiles 3D de las huellas tras los ensayos punzón sobre disco realizados con lubricación interna.....	158
Figura 150. Perfiles transversales de las huellas tras los ensayos punzón sobre disco realizados con lubricación interna.....	159
Figura 151. Micrografías SEM de las huellas resultantes de los ensayos punzón sobre disco realizados con lubricación interna.....	160
Figura 152. Resumen de los coeficientes de fricción de todos los ensayos tribológicos realizados.....	161
Figura 153. TGA del líquido iónico DSa y del nanofluido DSZ.....	163
Figura 154. TGA de las muestras PLA, PDSa y PDZ.....	164
Figura 155. Diagramas DSC de las muestras DSa y DSZ.....	165
Figura 156. Diagramas DSC de las muestras PLA y PDZ.....	165
Figura 157. Espectro FTIR de las nanopartículas de ZnO.....	166
Figura 158. Espectro FTIR de las muestras DSa y DSZ.....	167
Figura 159. FTIR de las muestras PLA, PDSa y PDZ.....	167
Figura 160. Espectros Raman de DSa, ZnO y DSZ.....	168
Figura 161. Espectros Raman de las muestras de PLA, PDSa y PDZ.....	169
Figura 162. Micrografía TEM del ZnO comercial.....	170
Figura 163. Micrografías TEM del ZnO formando parte de la muestra PDZ.....	170
Figura 164. Micrografía TEM de la distribución del ZnO en el PDZ.....	171
Figura 165. Barrido de longitudes de onda del ultravioleta-visible de DSa+ZnO en diferentes contenidos.....	172
Figura 166. Variación de la transmitancia con la temperatura en UV para el DSa y los distintos nanofluidos.....	172

Figura 167. Turbidez de los diferentes nanofluidos preparados.....	173
Figura 168. Ensayos de flujo de las diferentes dispersiones de DSa y ZnO.....	174
Figura 169. Barridos de temperatura para el DSa puro y los diferentes nanofluidos. ....	175
Figura 170. Ensayos tribológicos polímero-acero sin lubricación (PLA) y con lubricación externa (DSa y DSZ). ....	176
Figura 171. Micrografía óptica de la bola de acero tras el ensayo de lubricación externa realizado con el nanofluido DSZ.....	177
Figura 172. Topografía de la superficie de PLA tras el ensayo de lubricación externa realizado con DSZ. ....	177
Figura 173. Evolución de los coeficientes de fricción con la distancia de deslizamiento en los ensayos de lubricación interna. ....	178
Figura 174. Micrografía óptica de la bola de acero tras el ensayo realizado sobre el PDZ.	179
Figura 175. Topografía superficial de la muestra PDZ tras el ensayo tribológico. ....	179
Figura 176. Análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras de PLA y PLP. ....	180
Figura 177. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las muestras PLA y PLP.....	181
Figura 178. FTIR de PLA, PLP y del líquido iónico LPI104.....	182
Figura 179. Variación de los valores de $G'$ y $G''$ frente a la deformación en PLA y PLP..	183
Figura 180. Variación de $G'$ , $G''$ (a) y la viscosidad (b) frente a la frecuencia en PLA y PLP. ....	184
Figura 181. Topografía de las superficies de las muestras PLA y PLP impresas en 3D. ...	185
Figura 182. Esquema de una probeta con la orientación de la impresión 3D y las direcciones de deslizamiento.....	186
Figura 183. Variación de los valores del coeficiente de fricción con la distancia en los ensayos longitudinales realizados sobre la cara superior de las probetas de PLA y PLP. ...	186
Figura 184. Variación de los coeficientes de fricción con la distancia en ensayos transversales sobre la cara superior de las probetas PLA y PLP.....	187
Figura 185. Variación de los coeficientes de fricción con la distancia en ensayos longitudinales sobre la cara inferior de las probetas PLA y PLP. ....	188
Figura 186. Variación de los coeficientes de fricción con la distancia en ensayos transversales sobre la cara inferior de las probetas PLA y PLP. ....	188
Figura 187. Coeficientes de fricción medios de los ensayos tribológicos realizados en las probetas de PLA y PLP.....	189
Figura 188. Topografías superficiales tras los ensayos realizados sobre el PLA. ....	190
Figura 189. Topografías superficiales tras los ensayos realizados sobre el PLP.....	191
Figura 190. Análisis de las referencias empleadas. ....	231

## Índice de tablas

Tabla 1. Plásticos de mayor demanda [3]. .....	1
Tabla 2. Principales normativas de biodegradabilidad/compostabilidad. ....	4
Tabla 3. Módulo de elasticidad y elongación a la rotura de algunos polímeros termoplásticos [22]......	6
Tabla 4. Propiedades mecánicas del PLA Ingeo Biopolymer 2003D. ....	38
Tabla 5. Información técnica del óxido de grafeno “av-GO <sub>x</sub> -40”.....	39
Tabla 6. Características principales del acero AISI 316L.....	44
Tabla 7. Tipos de elementos montados en cada uno de los husillos.....	51
Tabla 8. Especificaciones técnicas de la impresora Creality Ender 3 Pro. ....	56
Tabla 9. Rangos de trabajo del reómetro AR-G2.....	63
Tabla 10. Especificaciones técnicas del reómetro Anton Para MCR302.....	63
Tabla 11. Especificaciones técnicas del espectrofotómetro ultravioleta-visible Thermo Scientific Evolution 201.....	66
Tabla 12. Rangos de trabajo del equipo TA Q800.....	67
Tabla 13. Relación de revoluciones por minuto del motor de alimentación de material. ....	69
Tabla 14. Relación de revoluciones por minuto del motor de alimentación nuevo.....	70
Tabla 15. Perfiles de temperaturas estudiados.....	73
Tabla 16. Procesabilidad del PLA para el perfil de temperaturas bajo.....	74
Tabla 17. Energía mecánica específica para el PLA con el perfil de temperaturas bajo.....	75
Tabla 18. Muestras PLP, PGO y PGL.....	77
Tabla 19. Condiciones de extrusión utilizadas para el PLA puro y el PLA modificado con los distintos aditivos. ....	78
Tabla 20. Nomenclatura de los nuevos materiales PLP6, PLP4, PL6, PL4 y PDSa.....	79
Tabla 21. Perfiles de temperaturas propuestos para la extrusión del PLA Ingeo Biopolymer 2003D. ....	83
Tabla 22. Nuevos perfiles de extrusión propuestos.....	84
Tabla 23. Condiciones de extrusión y recogida utilizadas para el PLA Ingeo Biopolymer 2003D. ....	84
Tabla 24. Condiciones de extrusión y recogida utilizadas para el PLA Ingeo Biopolymer 2003D modificado con el líquido iónico LPI104.....	85
Tabla 25. Condiciones de impresión 3D.....	85
Tabla 26. Condiciones de ensayo comunes en ambos tipos de ensayo. ....	96
Tabla 27. Frecuencias FTIR y sus asignaciones de PLA, LPI104 y GO. ....	107
Tabla 28. Frecuencias Raman y sus asignaciones para PLA, LPI104 y GO. ....	109

Tabla 29. Temperaturas de degradación al 5, 50 y 95% de las muestras de PLA, PLP, PGO y PGL.....	112
Tabla 30. Pérdida de peso (%) de la muestra LPI104 durante la primera hora. ....	112
Tabla 31. Tg y $\Delta H_{rel}$ de las muestras PLA, PLP, PGO y PGL.....	115
Tabla 32. Valores de Tg calculados a partir de E' y E'' en las muestras PLA, PLP, PGO y PGL.....	116
Tabla 33. Región de viscoelasticidad lineal del PLA en el rango de temperaturas 140-210 °C .....	117
Tabla 34. Tiempos de relajación del PLA. ....	119
Tabla 35. Valores de las pendientes para las curvas de G', G'' y Viscosidad en función de la temperatura. ....	120
Tabla 36. Rango de velocidad de cizalla a la cual la viscosidad es lineal.....	121
Tabla 37. Rango de velocidad de cizalla/frecuencia en el que se presenta superposición de la viscosidad tangencial y la viscosidad compleja en el rango de temperatura de 150 a 210 °C.....	123
Tabla 38. Región viscoelástica lineal para PLA, PLP, PGO y PGL a diferentes temperaturas .....	123
Tabla 39. Temperaturas de degradación de los diferentes líquidos iónicos. ....	128
Tabla 40. Temperaturas de degradación de la matriz polimérica sin modificar y modificada con cada uno de los líquidos iónicos.....	128
Tabla 41. Temperatura de transición vítrea y capacidad calorífica específica de la matriz polimérica PLA sin modificar y modificada con cada uno de los líquidos iónicos.....	129
Tabla 42. Asignación de los picos del FTIR de los líquidos iónicos apróticos LP106, LP104, L106 y L104 .....	131
Tabla 43. Asignación de los picos del espectro FTIR del líquido iónico prótico DSa. ....	132
Tabla 44. Asignación de los picos del espectro Raman de los líquidos iónicos LP106, LP104, L106 y L104. ....	134
Tabla 45. Asignación de los principales picos del espectro Raman del líquido iónico prótico DSa.....	135
Tabla 46. Parámetros de Ostwald-de-Waele para los líquidos iónicos.....	137
Tabla 47. Valores de las constantes de la ecuación de Arrhenius para cada uno de los líquidos iónicos.....	139
Tabla 48. Ángulos de contacto de los diferentes líquidos iónicos sobre discos de PLA. ..	140
Tabla 49. Valores de dureza para los discos de PLA puro. ....	141
Tabla 50. Coeficientes de fricción de los ensayos de movimiento lineal oscilatorio con lubricación externa.....	142
Tabla 51. Análisis del daño superficial de las huellas estudiadas de los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación externa. ....	145

Tabla 52. Porcentajes atómicos (%at) dentro y fuera de las huellas de desgaste sobre PLA con lubricación externa. ....	146
Tabla 53. Coeficientes de fricción de los ensayos de movimiento lineal oscilatorio con lubricación interna. ....	147
Tabla 54. Valores de desgaste y rugosidad tras los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación interna. ....	150
Tabla 55. Porcentajes atómicos (%at) obtenidos mediante EDX dentro y fuera de las huellas generadas en los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación interna. ....	153
Tabla 56. Coeficientes de fricción obtenidos en los ensayos punzón sobre disco con lubricación externa. ....	154
Tabla 57. Valores de desgaste y rugosidad para PLA tras el ensayo punzón sobre disco sin lubricación. ....	156
Tabla 58. Porcentajes atómicos (%at) dentro y fuera de las huellas generadas sobre PLA en los ensayos punzón sobre disco con lubricación externa. ....	156
Tabla 59. Coeficientes de fricción de los ensayos punzón sobre disco realizados con lubricación interna. ....	157
Tabla 60. Análisis numérico de los perfiles de las huellas estudiadas de los ensayos punzón sobre disco con lubricación interna. ....	159
Tabla 61. Porcentajes atómicos (%at) dentro y fuera de las huellas generadas en ensayos punzón sobre disco realizados con lubricación interna. ....	160
Tabla 62. Temperaturas de degradación de las muestras DSa y DSZ. ....	163
Tabla 63. Temperaturas de degradación de las muestras PLA, PDSa y PDZ. ....	164
Tabla 64. Propiedades térmicas de PLA, PDSa y PDZ. ....	166
Tabla 65. Asignación de los picos del espectro FTIR de la muestra PDZ. ....	168
Tabla 66. Asignación de los picos del espectro Raman de la muestra PDZ. ....	169
Tabla 67. Valores de viscosidad de las diferentes dispersiones de DSa y ZnO. ....	174
Tabla 68. Valores de la constante preexponencial (A) y de la energía de activación (Ea) del DSa puro y de los diferentes nanofluidos. ....	175
Tabla 69. Coeficientes de fricción obtenidos en los ensayos tribológicos sin lubricación (PLA) y con lubricación externa (DSa y DSZ). ....	176
Tabla 70. Coeficientes de fricción obtenidos en los ensayos tribológicos en PLA, PDSa y PDZ. ....	178
Tabla 71. Temperaturas de descomposición de la muestra PLA y PLP. ....	181
Tabla 72. Temperaturas de transición vítrea, cristalización y fusión de las muestras PLA y PLP. ....	182
Tabla 73. Tiempos de relajación de las muestras PLA y PLP. ....	184
Tabla 74. Rugosidades por ambas caras de las muestras PLA y PLP. ....	185

# Introducción



# 1. Introducción

Desde los años 30 del siglo pasado, momento en que se empezaron a comercializar mundialmente, hasta la actualidad, se ha generado una enorme dependencia de los materiales plásticos. Gracias a su gran versatilidad actúan como sustitutos de otros materiales como metales, vidrio, cerámicos o madera, siendo una parte primordial en el actual sistema económico, encontrando múltiples aplicaciones, tanto en la vida cotidiana como en el sector industrial [1].

La producción global de plásticos se ha disparado en las últimas décadas, habiéndose producido, solo en el año 2020, un total de 500 millones de toneladas. En concreto, en los últimos 10 años se ha producido más plástico que en toda la historia de la humanidad [2].

Según el informe *Plastics – The facts 2022* Asia posee la mitad de la producción mundial de plástico, siendo China el país con mayor producción de plásticos, con un 32% de la producción mundial. En segundo lugar, se encuentra América del Norte con un 18% de la producción y Europa, en un tercer puesto, con un 15%, alcanzando en el año 2022 la cifra de 57,2 millones de toneladas. España es el cuarto país de la Unión Europea con mayor demanda de plásticos [3].

Químicamente se componen de grandes moléculas orgánicas compuestas por unidades que se repiten, llamadas monómeros, que se obtienen del petróleo y los combustibles fósiles o de la biomasa en el caso de los bioplásticos. Esta estructura química es la que determina las propiedades de los plásticos. No obstante, en el proceso de fabricación también intervienen los aditivos que se añaden a la matriz polimérica y que modifican, optimizan y mejoran las propiedades de los plásticos.

Existen muchas formas de clasificar los plásticos, pero las más extendidas son en función de su procedencia o de sus propiedades. En la Tabla 1 se observan los cuatro plásticos convencionales que en la actualidad representan la mayor demanda.

Tabla 1. Plásticos de mayor demanda [3].

Plástico	Demanda	Uso
Polipropileno (PP)	19,3%	Envases alimentarios, tapas abatibles, recipientes aptos para microondas, piezas de automoción y tuberías
Polietileno de baja densidad (PE-LD)	17,5%	Bolsas, bandejas, recipientes reutilizables, agricultura y envases de alimentos
Polietileno de alta densidad (PE-HD)	12,2%	Industria juguetera, botellas y tuberías
Policloruro de vinilo (PVC)	10%	Marcos de ventana, recubrimientos de paredes y suelos, tuberías. Por su flexibilidad también se usa como mangueras de jardín, aislante de cables o en piscinas hinchables

Estos plásticos pertenecen a la familia de los polímeros termoplásticos, polímeros que presentan las propiedades ideales para su uso en embalajes y otros productos de gran consumo. Se caracterizan por presentar estructuras poco reticuladas, estando sus cadenas unidas por enlaces débiles tipo *van der Waals*, de ahí que puedan ser reprocesados sin dañar

la estructura del polímero. Son materiales muy ligeros, de baja temperatura de procesado (en comparación con metal y vidrio), presentan propiedades barrera variables, buena capacidad de impresión, son termosellables y fáciles de deformar [4]. En la Figura 1 se pueden ver las estructuras químicas de algunos de estos plásticos más comunes.

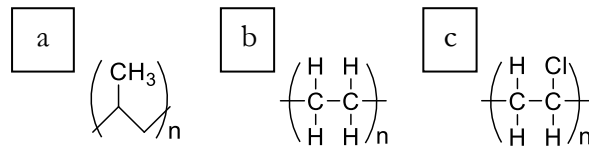


Figura 1. Estructuras químicas de las moléculas PP (a), PE (b) y PVC (c)

Pese a sus interesantes propiedades, hay ciertos usos en los que no se pueden utilizar polímeros, debido a ciertas limitaciones, como bajas temperaturas de servicio, limitadas propiedades mecánicas y mala resistencia al rayado y al desgaste.

Ante esta necesidad nace la aditivación de polímeros. El polímero base se modifica, ya sea con nanofases, nanofluidos o incluso con otros polímeros, con el objeto de mejorar sus propiedades. Estos polímeros aditivados presentan propiedades mejoradas y están reemplazando a materiales metálicos en industrias como la automotriz, la aeronáutica o la aeroespacial. Las ventajas de estos materiales frente a los metálicos son bien conocidas, destacándose su menor mantenimiento, menor coste, menor generación de ruido y menor peso, lo que supone un gran ahorro en el consumo industrial.

En la actualidad, la presencia de polímeros aditivados se está viendo especialmente en la industria electrónica, donde el crecimiento está acompañado por un aumento del uso de materiales compuestos de matriz polimérica [5].

Aunque algunos plásticos se reciclan y reutilizan, la mayoría se desecha en vertederos generando un gran problema medioambiental. Estos materiales no reciclables suponen una dificultad de gestión, cada vez más difícil de manejar. Los productos de un solo uso, principalmente envases, conforman el mayor grupo en la fabricación de plásticos, siendo los principales causantes de la contaminación originada por plásticos [6].

En el 2022, del total de millones de toneladas de residuos plásticos post-consumo recogidos, se recicló un 40,1% y se desechó un 38%. Con casi un 50% en la tasa de reciclaje de envases plásticos, España ocupó el segundo puesto en la Unión Europea, solo por detrás de la República Checa. Actualmente, la mayoría de estos plásticos son productos derivados de fuentes no renovables como el petróleo y el gas natural [3].

El problema ambiental que los plásticos presentan es su resistencia a la degradación natural. La razón por la cual los plásticos tardan un periodo de tiempo muy largo en descomponerse es la alta estabilidad de los enlaces químicos en sus moléculas, impidiendo así la degradación por microorganismos en el medio ambiente. El tiempo promedio que tarda un plástico en descomponerse está entre 100 y 600 años, en función del ambiente al que se exponga [7].

La creciente concienciación ambiental y las nuevas normas y reglamentos están obligando a las industrias a buscar materiales más ecológicos, sostenibles y respetuosos con el medio

ambiente, con los que fabricar sus productos [8]. Con la problemática generada por el calentamiento global, se ha empezado a plantear que la huella de carbono que la industria del plástico genera es un problema a tener en cuenta, sumado además a la gran acumulación de plásticos sin una segunda vida útil posible, naciendo la necesidad de desarrollar un nuevo tipo de plásticos más respetuoso con el medio ambiente, pero con la misma versatilidad que los hasta ahora utilizados.

A pesar de los grandes esfuerzos que se realizan actualmente en materia de reutilización y reciclaje, toneladas de desechos plásticos se vierten al medioambiente. Esta disposición final del material es causa de graves problemas que afectan al medio ambiente debido a su acumulación en mares y océanos. Gran parte de estos plásticos provienen de embalajes alimentarios, ya que los plásticos son una de las opciones más seguras y económicas para estas aplicaciones. El foco de contaminación más importante está en los microplásticos, partículas con un diámetro inferior a 5 mm y que tienen forma esférica, de filamento o fragmento [9]. Desde hace varias décadas se ha abordado esta problemática desde un nuevo punto de vista como es el uso de bioplásticos y plásticos biodegradables, polímeros con una huella de carbono inferior a los existentes y aptos para fines actuales tales como la producción de envases o artículos de plástico de altas prestaciones [10], [11].

### 1.1. Bioplásticos.

Desde la antigüedad, la naturaleza era la única fuente con la que el ser humano podía crear diferentes utensilios o herramientas de uso cotidiano. Las principales materias primas usadas fueron la piedra, la madera y el metal, aunque estos materiales no satisfacían todas las necesidades demandadas por el hombre. Con el objeto de aumentar su calidad de vida se fueron incorporando sustancias que suplieran estas necesidades, como los polímeros naturales (ámbar, gutapercha y goma de laca). En la Figura 2 se pueden ver las estructuras de los tres polímeros naturales mencionados [12].

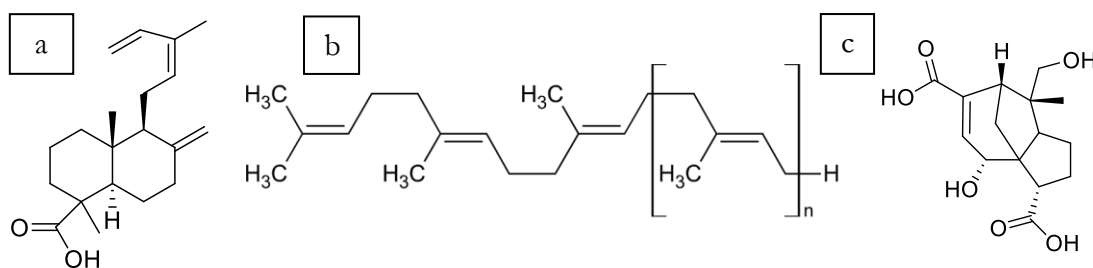


Figura 2. Estructuras químicas del ámbar (a), la gutapercha (b) y la goma de laca (c)

La IUPAC define a los bioplásticos como: "Polímeros de base biológica derivados de la biomasa". Estos bioplásticos se producen a partir de fuentes renovables de biomasa, como grasas, aceites vegetales, almidón de maíz, celulosa, azúcares o polisacáridos. Por otro lado, la IUPAC define plástico biodegradable como: "Polímero susceptible a la degradación por actividad biológica, que lleva consigo una disminución de su masa" [13]. Los plásticos biodegradables se emplean en la actualidad y han sido desarrollados para su uso en varios sectores y diferentes contextos. Algunos plásticos se adaptan mejor a la degradación dentro de las instalaciones de compostaje industrial, que requieren el mismo tipo de infraestructura de recogida y procesamiento que los polímeros reciclables convencionales. Por el contrario,

existen otros polímeros biodegradables que están diseñados para descomponerse en contenedores de compostaje domésticos [14].

Estas definiciones no implican que el material biodegradable lleve consigo necesariamente un origen biológico, es decir, un plástico originado a partir de materia prima no renovable, como puede ser mediante el tratamiento de compuestos derivados del petróleo, también puede ser biodegradable. Del mismo modo, un polímero cuya materia prima es de origen renovable, no necesariamente tiene que ser susceptible de sufrir biodegradación. Sin embargo, el uso del término bioplástico a veces también se aplica a los plásticos biodegradables y no solo a los plásticos provenientes de fuentes renovables. En definitiva, podemos encontrar diferentes tipos de materiales que se suelen denominar como bioplásticos según sean de fuentes renovables y/o biodegradables. Los bioplásticos que han presentado mejores usos como sustitutos de los plásticos convencionales son el ácido poliláctico (PLA) [15], el polibutylensuccinato [16], los polihidroxicanoatos [16] o derivados termoplásticos del almidón [17].

Estos bioplásticos, plásticos biodegradables o plásticos compostables se presentan como una de las alternativas más interesantes ante el problema actual de exceso de residuos sólidos de carácter plástico, gracias a su sostenibilidad, actuando como sustitutos de los plásticos convencionales, comúnmente derivados del petróleo, no biodegradables y sin una posible segunda vida útil, reduciendo las emisiones producidas por los plásticos sintéticos y paliando además el impacto que estos tienen en el ecosistema.

Un aspecto importante a tener en cuenta es que para que un plástico sea considerado biodegradable o compostable, debe cumplir una serie de normativas, que dependiendo del lugar pueden variar notablemente. En la Tabla 2 se pueden ver las principales normativas de biodegradabilidad/compostabilidad [18], [19].

*Tabla 2. Principales normativas de biodegradabilidad/compostabilidad.*

<b>Normativa</b>	<b>Región</b>	<b>Establece</b>
EN13432	Europa	Los envases deben ser compostables y el 90% del material debe ser biodegradado/compostado en un máximo de 180 días.
ASTM 6400	América	El 60% del material debe ser biodegradado/compostado en un máximo de 180 días.
AS4736	Australia	Los envases deben ser compostables y el 90% del material debe ser biodegradado/compostado en un máximo de 180 días y debe superar el “test lombriz”.

La normativa europea especifica que para que un material sea definido como compostable debe:

- Degradarse como mínimo un 90% en 6 meses en un ambiente rico en dióxido de carbono.
- En contacto con materiales orgánicos, transcurridos 3 meses la masa del material debe estar constituida por un 90% de fragmentos de dimensiones inferiores a 2 mm.
- El material no debe tener efectos negativos sobre el proceso de compostaje.
- Debe presentar una baja concentración de metales pesados.

Al principio, el uso de bioplásticos, debido a las dificultades que se experimentaban en su producción, se limitaba al I+D, siendo específicamente diseñados en función del uso que se le iba a dar. En la actualidad, gracias a las nuevas tecnologías, se ha conseguido optimizar y abaratar el proceso de producción y mejorar las propiedades del producto final, haciendo que los bioplásticos estén mucho más presentes en la sociedad, pudiendo verse en diversas aplicaciones [18]. La tendencia actual se basa en la sustitución de los plásticos tradicionales por estos plásticos biodegradables, de propiedades mejoradas y más respetuosos con el medio ambiente [20], [21].

Entre estas aplicaciones se encuentran el sector del textil, automoción, horticultura, transporte o agricultura, aunque en los últimos años casi el 65% de la producción total de bioplásticos se destinó a la producción de envases, siendo este su uso principal con 1,2 millones de toneladas utilizadas en la fabricación de productos de envasado [22].

Atendiendo a sus propiedades mecánicas, uno de los usos en los que más hincapié se está haciendo con los bioplásticos es en aplicaciones biomédicas, donde estos juegan un papel crucial. Para mejorar las propiedades mecánicas de estos bioplásticos se han desarrollado técnicas, entre las que se incluyen la modificación química, la adición de plastificantes o la incorporación de otros bioplásticos, con el objetivo de producir materiales compuestos con propiedades mejoradas [23]–[30].

Desde el año 2014 a la actualidad se ha experimentado un incremento en la producción de bioplásticos de más de un 400%. Este desarrollo se fundamenta principalmente en dos plásticos no biodegradables, pero que pueden ser de base biológica, el polietilentereftalato (PET) y el polietileno (PE). En cabeza de la producción de plásticos biodegradables se encuentran el PLA y el polihidroxialcanoato (PHA). En el año 2018 la producción de bioplásticos no representaba ni un 1% frente a la producción mundial de plásticos de origen petroquímico [31]. Geográficamente hablando más de la mitad de la producción mundial se sitúa en Asia, con un 55%, muy por encima de Europa, la cual no alcanza el 20%, aunque se prevé un crecimiento de la producción de bioplásticos europeos notable gracias a las nuevas políticas que están adoptando países como Italia o Francia, esperándose alcanzar la cifra del 27% en 2023 [22].

## **1.2. Ácido poliláctico (PLA)**

El ácido poliláctico (PLA), es un poliéster alifático cuya molécula precursora es el ácido láctico (ácido 2-hidroxi-propanoico), molécula que fue descubierta por el químico sueco Scheelle en 1780 y comercializada por primera vez en 1881 por Charles E. Avery en Massachusetts. Desde su descubrimiento, ha sido objeto de incontables investigaciones, aunque hasta que no se consiguió abaratar el proceso de producción, no se llegó a producir de manera extensa. El elevado coste de producción residía en la dificultad para producir el monómero. Tras varios avances, fue a través de la fermentación de la glucosa como se consiguió producir ácido láctico de una forma más económica, disparándose de esta manera el interés en este bioplástico. A través de la polimerización del ácido láctico se puede obtener ácido poliláctico de dos formas diferentes, por apertura de anillos o por policondensación [32], [33]. En la Figura 3 se puede ver la estructura química del PLA.

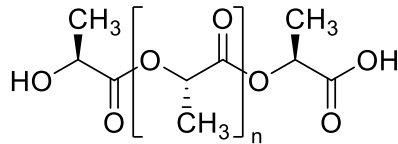


Figura 3. Estructura química del PLA.

Es un bioplástico, biodegradable y biocompatible derivado de fuentes vegetales renovables, como el almidón y el azúcar, que presenta un gran rango de propiedades, lo que permite su empleo en un gran abanico de aplicaciones. Este amplio rango de propiedades que presenta el PLA puede lograrse manipulando las mezclas entre los enantiómeros D(-) y L(-), la copolimerización o los pesos moleculares, dotando a este bioplástico de una gran versatilidad [34]. En la Figura 4 se pueden observar las dos formas del ácido láctico, el ácido-L-láctico y el ácido-D-láctico.

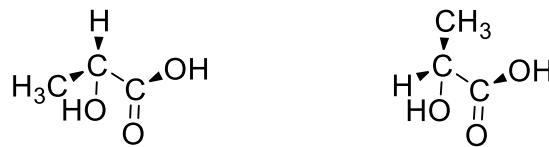


Figura 4. Ácido-L-láctico (izquierda) y ácido-D-láctico (derecha)

Tiene dos isómeros ópticos, el ácido poli-D-láctico (PDLA) y el ácido poli-L-láctico (PLLA). Las dos formas del ácido poliláctico se pueden combinar para crear ácido poli-D-L-láctico (PDLA), un polímero meso-complejo [35].

El crecimiento en la producción mundial de PLA ha sido tal que en la actualidad alcanza los 180 MT/año, produciéndose en más de 30 localizaciones distintas distribuidas por todo el mundo, siendo más de 25 empresas las productoras [36]. En la Tabla 3 se puede ver que, comparado con otros polímeros termoplásticos, presenta alto módulo elástico y baja elongación a la rotura.

Tabla 3. Módulo de elasticidad y elongación a la rotura de algunos polímeros termoplásticos [22].

	Módulo de elasticidad (GPa)	Elongación a la rotura (%)
Ácido poliláctico	3,2-4,0	3-6
Poliestireno	2,7-3,4	1-3
Nylon 6	3,0-3,5	250-300
Polipropileno	1,1-1,8	500-700
Polietileno de baja densidad	0,1-0,3	500-725
Polietileno de alta densidad	0,5-1,0	100-400
Polimetilmetacrilato	2,9-3,3	3-10
Polioximetileno	3,0-3,4	60-80

Históricamente, los usos del PLA se han limitado principalmente a áreas biomédicas debido a su alto costo, baja disponibilidad y peso molecular limitado. En la última década, el descubrimiento de nuevas técnicas de polimerización ha permitido la producción económica de PLA de alto peso molecular [37], [38] convirtiéndose en el principal sustitutivo de los plásticos derivados del petróleo, utilizados principalmente en la

fabricación de envases y embalajes para alimentación y protección de cultivos [39]. Su baja toxicidad [40], junto con sus características ambientalmente benignas, ha hecho del PLA un material ideal para el envasado de alimentos y para otros productos de gran consumo [41].

Una de las razones de la popularidad del ácido poliláctico es que presenta propiedades similares a algunos plásticos convencionales como el PE o el PET. En cuanto a sus propiedades mecánicas, el PLA no orientado presenta elevada fragilidad, pero posee buena resistencia y rigidez. El PLA orientado presenta mejor rendimiento que el PS orientado y es comparable al PET [42]. Los módulos de flexión y tracción del ácido poliláctico son más altos que los del polietileno de alta densidad (PE-HD), polipropileno (PP) y poliestireno (PS). Por el contrario, la resistencia al impacto Izod y el alargamiento en los valores de rotura son más pequeños comparados con los de estos polímeros [43]. Además, puede procesarse utilizando los mismos equipos y moldes existentes, mediante extrusión, moldeo por inyección, estirado y soplado, fundición, película soplada, termoconformado espumado, mezclado e hilado de fibras [44]–[46].

Otro de los factores que hacen del PLA un bioplástico de elevado interés es su elevada biocompatibilidad [47]–[49]. Entre las aplicaciones más comunes del ácido poliláctico en el ámbito de la biomedicina se encuentra la ingeniería de tejidos. Por desgracia, el potencial regenerativo de muchos órganos es limitado, de manera que encontrar un bioplástico que genere interacciones con células, mejorando la capacidad del cuerpo de reparar y reemplazar tejidos es de gran interés [50]. En la actualidad ya se utiliza el ácido poliláctico recreando procesos naturales de regeneración de tejidos perdidos, como nervios, piel, hígado, cartílagos y huesos [49].

Los PLA comerciales son copolímeros de PLLA, PDLA y PDLLA y dependiendo de la relación de estos isómeros, se pueden generar tres formas cristalinas diferentes ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ), con propiedades diferentes [51]. La estructura  $\alpha$  es más estable, fundiendo a 185 °C, mientras que la  $\beta$  funde a 175 °C. La pureza óptica del PLA afecta sustancialmente a las propiedades mecánicas [52]. Los polímeros PLA que tienen isómero L tienen una cristalinidad del 90%, mientras que aquellos con menor pureza óptica son amorfos. Los PLA se pueden moldear por inyección usando mezclas de PLA con <1% de isómero D. Las mezclas de PLA con mayores contenidos de isómero D (4–8%) son adecuadas para termoformado, extrusión y moldeo por soplado debido a la menor cristalinidad. El PLA puro normalmente tiene baja resistencia al calor y a los golpes [45].

Los materiales basados en PLA tienen buena transparencia, degradabilidad, biocompatibilidad y procesabilidad. Las películas de PLA semicristalino tienen un módulo de Young en torno a 3 GPa, una resistencia a la tracción entre 50 y 70 MPa con un alargamiento a la rotura del 4% y una resistencia al impacto de 2.5 kJ/m<sup>2</sup> [53]. Aunque estos valores son similares a los que presentan algunos polímeros básicos, como el polietileno, los PLA comerciales también presentan algunos inconvenientes que restringen su uso actual en aplicaciones de envasado de alimentos [54], [55]:

- Son frágiles y su capacidad de procesado se limita principalmente a película soplada y termoformado.
- La cristalización inadecuada afecta a su resistencia termomecánica.

- La velocidad de hidrólisis es rápida y la resistencia térmica es baja, inhabilitándolo para su uso en envasado de alimentos líquidos de llenado en caliente.
- La barrera frente a gases es baja, lo que hace que el producto envasado sea susceptible al daño por oxidación.

Un factor importante en la procesabilidad del PLA es la influencia de la cristalización en frío. El PLA amorfo o semicristalino, en un proceso de calentamiento, a menudo reorganiza las cadenas poliméricas, formando dominios cristalinos, mostrando una reacción exotérmica, previa a su fusión. Este comportamiento se observa en muestras de PLA que no cristalizan completamente durante el proceso de enfriamiento. En la Figura 5 se puede observar una calorimetría diferencial de barrido del ácido poliláctico en la que, en torno a 120 °C se observa una cristalización en frío previa a una fusión. Este proceso, al ser exotérmico, se representa con un pico de flujo de calor positivo [52].

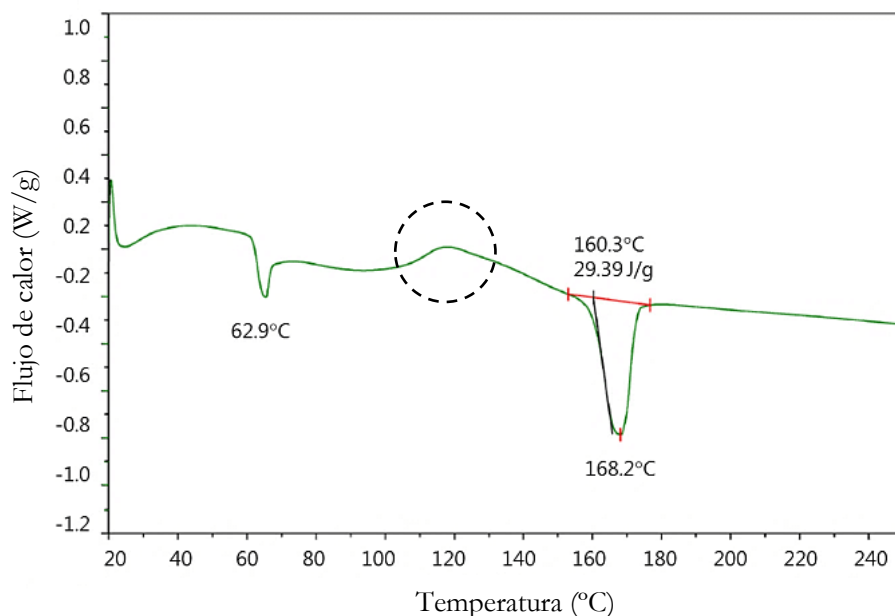


Figura 5. Calorimetría diferencial de barrido del ácido poliláctico [57].

Los compuestos y las mezclas que conforman el PLA influyen fuertemente en el comportamiento de cristalización en frío. Los compuestos que favorecen la nucleación reducen el efecto de cristalización en frío, facilitando el proceso de cristalización. La cristalinidad del PLA se debe tener en cuenta ya que muchas propiedades como la procesabilidad o la biodegradabilidad pueden variar en función de la misma [58].

### 1.3. Aditivos del ácido poliláctico (PLA)

Ya se ha comentado que el PLA presenta propiedades mecánicas similares a los polímeros convencionales, sin embargo, la temperatura de transición vítrea relativamente baja, la baja estabilidad térmica dimensional y la baja ductilidad limitan sus aplicaciones. Este hecho provoca que se haya realizado un gran esfuerzo investigador en el uso de aditivos para incrementar las propiedades del PLA [46], [59], [60].

Estos aditivos mejoran las propiedades térmicas y mecánicas del polímero, pudiendo dotar al mismo de ciertas características funcionales como conductividad, mejorar la resistencia a



la degradación por rayos UV, aumentar el carácter antibacteriano, mejorar la barrera frente a gases o actuar como retardantes de llama [46].

Uno de los grupos de aditivos más utilizados para la modificación de polímeros son los plastificantes. Muchos polímeros, como es el caso del PLA, presentan un alargamiento a la rotura inferior al 10%, mostrando así alta fragilidad. Los plastificantes reducen la fragilidad, ya que reducen la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), permitiendo la producción de plásticos flexibles, útiles en diversas aplicaciones que van desde la industria del automóvil hasta la producción de productos sanitarios y de consumo [61].

Un aspecto importante a tener en cuenta a la hora de utilizar plastificantes es su impacto medioambiental, ya que estos a menudo producen lixiviación y migración. Muchos son los autores que presentan soluciones tratando de reducir esta problemática, como es el empleo de nuevos plastificantes y oligómeros, con el objetivo de formular nuevos plásticos biodegradables, flexibles, de larga vida útil y con un menor impacto medioambiental [62].

Entre los plastificantes más conocidos del PLA se incluyen los polietilenglicoles (PEGs), los ésteres de ácidos policarboxílicos (cítrico, láctico y ftálico) y el glicerol [63].

### 1.3.1. Líquidos Iónicos

Uno de los tipos de aditivos que mayor impacto ha tenido recientemente son los líquidos iónicos (LIs). Históricamente, el primer líquido iónico data de 1914, es el nitrato de etilamonio y fue descubierto por Paul Walden, cuando buscaba sales fundidas que presentaran estado líquido a temperatura ambiente. Este primer líquido iónico presenta una temperatura de fusión de 12 °C [64]. Desde entonces, la investigación en líquidos iónicos ha crecido exponencialmente, siendo en los años 60 cuando se empezó a considerar a los líquidos iónicos como posibles sustitutos de electrolitos en baterías, hecho que hizo que grupos de investigación de todo el mundo empezaran a trabajar en el desarrollo de nuevos líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos son sales fundidas formadas por cationes y aniones, orgánicos o inorgánicos, que se encuentran en estado líquido por debajo de 100 °C. Algunos se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente, estos son los denominados RTIL (*room temperature ionic liquids*). La razón por la que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente es que entre el anión y el catión existe gran asimetría y las fuerzas electrostáticas son muy débiles, lo que les dificulta en gran medida la formación de estructuras cristalinas regulares [65].

Una de las características principales de los líquidos iónicos es que muestran una combinación única de propiedades, entre las que destacan baja volatilidad, inflamabilidad despreciable y alta estabilidad térmica. Son utilizados con el PLA debido a que son considerados “fluidos verdes”, siendo más compatibles con el medio ambiente que otros aditivos utilizados anteriormente, menos respetuosos con la naturaleza [66], [67].

Los líquidos iónicos se dividen en dos grandes grupos, apróticos y próticos. Los líquidos iónicos apróticos se podría decir que son los clásicos, ya que fueron los más utilizados durante décadas. La diferencia entre estas dos familias de líquidos iónicos reside en su

forma de obtención y en la organización química que presentan. Los líquidos iónicos apróticos se obtienen por la formación de un catión, ya sea a través de la cuaternarización de una amina o fosfina o a través de una protonación con un ácido, seguida de una reacción de intercambio iónico, siendo así un proceso constituido de dos etapas [68]. Por el contrario, los líquidos iónicos próticos se forman a través de la transferencia de un protón desde un ácido de Brønsted hasta una base del mismo tipo, formando puentes de hidrógeno, siendo este un proceso químicamente mucho más sencillo. Este modo de síntesis química de mayor sencillez se traduce en un coste de producción muy inferior. Los líquidos iónicos próticos, a diferencia de los apróticos, por regla general presentan muy baja toxicidad y pueden ser biodegradables, siendo estas propiedades de elevado interés [69].

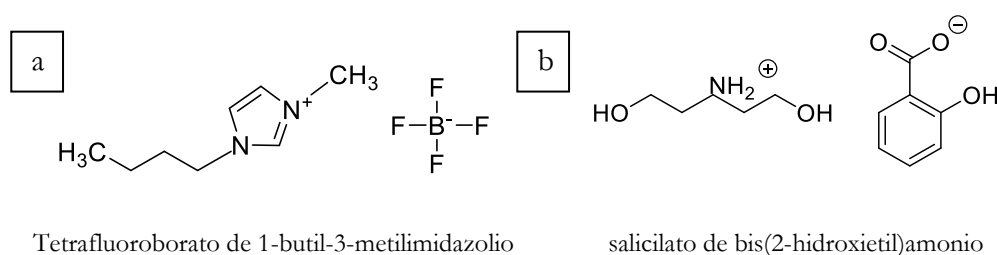


Figura 6. Ejemplos de las estructuras químicas de un líquido iónico aprótico (a) y uno prótico (b).

Los líquidos iónicos han adquirido gran interés debido a su gran rango de propiedades físicas y químicas [70], [71]. El amplio abanico de propiedades que presentan estos líquidos se debe a su composición química, ya que en función del anión y el catión que conformen el líquido iónico, tendrá unas propiedades diferentes, conociéndose hoy en día más de un millón de potenciales combinaciones anión-catión. Además, otro factor que hace que sea aún mayor el abanico de propiedades que presentan es la capacidad de adición de grupos funcionales, ya que dependiendo del tipo de grupo funcional y la posición en la que se incorpore en el líquido iónico, variarán las propiedades de este [72].

Entre las propiedades más destacables se encuentran su bajo punto de fusión, inferior a los 100 °C, alta estabilidad química, alta capacidad calorífica, muy baja inflamabilidad, alta conductividad térmica, alta polaridad, elevada resistencia a la oxidación, alta viscosidad, alta resistencia al vacío, gran posibilidad de diseño a medida, amplio rango de *liquidus* entre -100 y 250 °C, muy baja volatilidad, altas temperaturas de descomposición por lo general superiores a los 300 °C, temperaturas de transición vítrea inferiores a -50 °C, alta conductividad eléctrica e iónica, alto potencial electroquímico, elevada densidad, alta eficacia como disolventes y facilidad para la modificación mediante aditivos [72].

Entre los campos en los que se utilizan los líquidos iónicos de manera asidua se encuentran la industria biológica, tecnológica, e incluso aeroespacial, gracias a su posibilidad de trabajar bajo condiciones fisicoquímicas extremas [73].

En función de las propiedades de cada líquido iónico, éste será destinado para unas aplicaciones u otras, siendo algunos líquidos iónicos útiles para una gran cantidad de actividades diferentes. Su baja volatilidad es una de las mayores ventajas de los líquidos iónicos, siendo utilizados en numerosas técnicas de análisis químico, gracias a que ofrecen la posibilidad de ser utilizados bajo vacío, empleándose como disolventes en técnicas como espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de transmisión

(TEM) o microscopía electrónica de barrido (SEM). Se pueden ver como fase estacionaria en técnicas como la cromatografía de gases (CG), cromatografía líquida de alta presión (HPLC) o en electroforesis capilar (CE) [74]. Gracias a su baja volatilidad también se utilizan como membranas líquidas soportadas en procesos de separación de gases y de biomoléculas [75]. Si además sumamos su elevada estabilidad térmica, se convierten en perfectos electrolitos, mostrando una gran variedad de potencial electroquímico y la posibilidad de solvatación, siendo utilizados asiduamente en baterías, células de combustible y microreactores, donde mejoran el rendimiento, la polaridad y el voltaje de las celdas [76].

Combinando su baja volatilidad y su alta conductividad iónica los líquidos iónicos son utilizados en procesos de síntesis de nanopartículas metálicas, ya que no necesitan de ningún estabilizante extra [77]. Son utilizados asiduamente como lubricantes o aditivos de lubricantes convencionales debido a que a su baja volatilidad se suma una nula inflamabilidad, alta estabilidad térmica y bajo punto de fusión, siendo adecuados como fluidos de corte [78], [79]. Por sus bajas volatilidad e inflamabilidad y elevada estabilidad térmica, son utilizados como alternativa a gran cantidad de disolventes orgánicos [80], [81].

Debido a su baja presión de vapor, alta conductividad eléctrica, baja toxicidad y amplia ventana electroquímica son utilizados asiduamente en procesos de síntesis electrolítica para realizar recubrimientos porosos o para facilitar la deposición de silicio en células solares [82]. Según su estructura química pueden presentar alta hidrofiliidad o hidrofobicidad, siendo ideales como surfactantes en la formación de micelas y como líquidos tensoactivos [83]. Ocurre lo mismo con su lipofiliidad, la cual aparece o no en función de su estructura química, siendo utilizados en ocasiones como agentes antimicrobianos [84].

Aquellos que presentan hidrofobicidad y alta capacidad disolvente son utilizados en procesos de extracción y separación de gases [85].

Atendiendo a su alta estabilidad térmica los líquidos iónicos son utilizados como plastificantes, en la mayoría de los casos formando parte de nanocomposites, ofreciendo una flexibilidad y una estabilidad térmica al polímero superior a la de muchos plastificantes convencionales [86]. Se pueden ver formando parte de nanofluidos iónicos y nanocomposites gracias a que actúan como estabilizantes al formar parte de una dispersión, utilizándose principalmente en dispersiones de nanofases carbonosas, existiendo en la actualidad composites de matriz polimérica modificados con líquidos iónicos y nanopartículas de carbono que presentan propiedades altamente mejoradas [87]–[89].

En la actualidad ya se utilizan líquidos iónicos como aditivos para obtener nuevos polímeros funcionales sostenibles mejorados. Una propiedad que se busca normalmente con la incorporación de líquidos iónicos es la ductilidad, ya que esto aumenta notablemente su aplicabilidad. Se han desarrollado nuevos materiales de PLA modificado con líquidos iónicos con catión imidazolio con un alargamiento a la rotura 25 veces superior al del PLA puro [90]. Otra aplicación común de los líquidos iónicos como aditivos del PLA es a la hora de mejorar la procesabilidad, actuando como plastificantes y lubricantes durante el procesado de PLA en estado fundido [91].

### 1.3.2. Nanorrefuerzos utilizados en nanocomposites de PLA

Al igual que ocurre con los líquidos iónicos, los nanorrefuerzos han pasado a ser parte sustancial de los nanocomposites de base polimérica debido a las mejoras que producen.

Aunque es una palabra que está adquiriendo gran popularidad en la actualidad, las nanopartículas llevan utilizándose desde la antigüedad como aditivo, con el objetivo de obtener materiales mejorados. Desde la época del imperio romano, que se desarrollaban cristales con metales en la nanoescala, hasta la actualidad, las nanopartículas han estado presentes [92].

Un aspecto a tener en cuenta de las nanopartículas es que presentan propiedades distintas a las del mismo material de forma masiva, de manera que las nanopartículas de aluminio, por ejemplo, tendrán propiedades diferentes a las del aluminio. Además, las propiedades de las nanopartículas dependen de su forma y de su tamaño, de manera que una misma nanopartícula, puede mostrar propiedades muy diferentes [93].

Para conocer un poco más los nanomateriales y las propiedades que éstos presentan en la nanoescala nacen la nanociencia y la nanotecnología [94], [95]. Hoy en día muchas aplicaciones observadas en la nanoescala se utilizan en la ingeniería. Estos nanomateriales o nanorrefuerzos presentan tamaños por debajo de los 999 nm, aunque es común ver que se considera nanomaterial por debajo de 100 nm. En función de las diferentes geometrías que formen, su tamaño puede variar considerablemente.

En los últimos veinte años se ha realizado un gran esfuerzo para obtener nanocomposites poliméricos que proporcionen propiedades añadidas sobre el polímero puro, pero sin sacrificar su capacidad de procesamiento ni alterar su peso en exceso [96]. Para mejorar las propiedades barrera, mecánicas y térmicas de la matriz polimérica se pueden incorporar nanopartículas inorgánicas u orgánicas. A diferencia de las partículas de tamaño microscópico y macroscópico, como el talco, la fibra de vidrio y las partículas de carbono, las nanopartículas se utilizan en cantidades mucho más pequeñas, consiguiendo una considerable mejora en las propiedades del PLA. Esto se debe a la elevada área superficial específica que caracteriza a los nanorrefuerzos.

En función de la interacción entre la nanopartícula y la matriz polimérica el movimiento de las cadenas del polímero se verá favorecido o dificultado, presentando de esta manera unas propiedades diferentes, estando estas controladas por mecanismos de transferencia de carga entre el nanorrefuerzo y la matriz polimérica. En nanocomposites en los que se ha incorporado un nanorrefuerzo con alta relación de aspecto se experimenta un efecto significativo en las propiedades del material base a bajos niveles de percolación, pudiendo variar ciertas propiedades como la conductividad eléctrica, la conductividad térmica o la viscosidad incorporando cantidades muy pequeñas de nanorrefuerzo [97].

La razón por la cual los nanomateriales tienen una influencia tan notable sobre las propiedades del material al que se adicionan es debido a que, al presentar elevadas áreas superficiales, el material es químicamente más reactivo. A esto se le suman los efectos cuánticos, altamente notables en la nanoescala, afectando a sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. Algunos de los nanorrefuerzos utilizados para mejorar las

propiedades del PLA incluyen silicatos laminares, nanotubos de carbono, hidroxiapatita, titanatos laminares e hidróxido de aluminio.

En 2013, Raquez et al. [46] hicieron una revisión de los nanocomposites basados en PLA. En esta revisión se realiza una clasificación de los nanorrellenos en función de su dimensionalidad:

1. Nanorrelleno tipo lámina (1D): Son materiales en forma de nanocapas, con un grosor de en torno a 1 nm. Los nanorrellenos 1D más populares son los silicatos en capas, diferentes arcillas y láminas de grafeno.
2. Nanorrelleno tipo fibra (2D): Su diámetro promedio es normalmente inferior a 100 nm. Los nanorrellenos 2D más populares son los nanotubos de carbono (CNT) y la nanocelulosa.
3. Nanopartículas (3D): Su diámetro promedio es normalmente inferior a 100 nm. Las nanopartículas más utilizadas son las nanopartículas de sílice, el silsesquioxano oligomérico poliédrico y los óxidos metálicos.

En la Figura 7 se puede observar un ejemplo de los distintos nanorrellenos comentados anteriormente. A la izquierda un nanorrelleno tipo lámina (1D), en el centro un nanorrelleno tipo fibra (2D) y a la derecha una nanopartícula (3D).

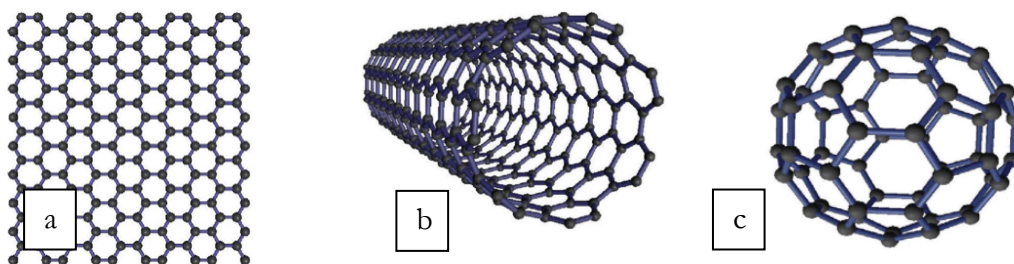


Figura 7. Nanorrelleno tipo placa (a), tipo fibra (b) y tipo nanopartícula (c).

Estos nanorrellenos, además de mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de los nanocomposites, pueden actuar como retardantes de llama (FR), fomentar la conducción eléctrica y térmica, aumentar la resistencia contra rayos UV, generar carácter antibacteriano y mejorar la barrera de gases [46].

Uno de los materiales más abundantes en el planeta Tierra es el carbono. Éste se puede encontrar en la naturaleza de tres formas, carbón, grafito y diamante. A escala industrial, el carbono es un material altamente utilizado para aplicaciones tecnológicas y su producción es una de las mayores a nivel mundial en comparación con otros elementos, rondando la cifra de 9 GT/año. Solo las nanofases derivadas del grafeno representan un volumen de producción de unas 500 toneladas anuales, con unos ingresos de en torno a 75 millones de dólares [98].

En función de cómo el carbono se combina con otros átomos y la hibridación de esta unión,  $sp$ ,  $sp^2$  o  $sp^3$ , forma diferentes alótropos. En función de las distintas ordenaciones espaciales de sus orbitales en los distintos tipos de hibridación se formará una forma alotrópica u otra. Cada uno de estos alótropos presenta una nanoestructura característica



de cada lámina y un borde formado principalmente por carbonos con hibridación  $sp^2$  que contienen grupos carboxilo y carbonilo [110]. En la Figura 9 se puede observar esta propuesta de la posible estructura del óxido de grafeno.

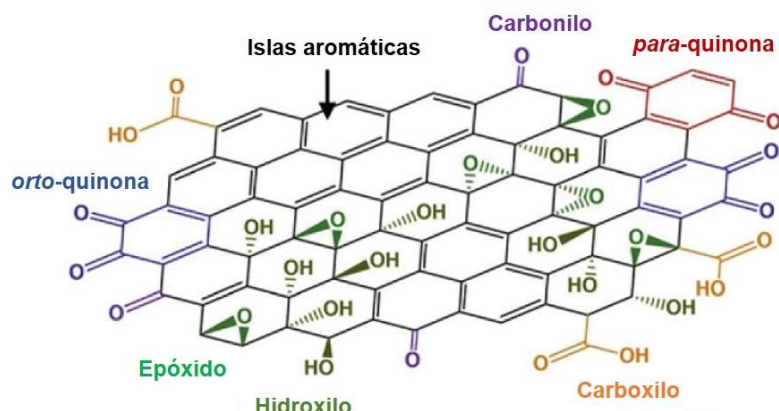


Figura 9. Estructura del óxido de grafeno [110].

El elevado número de grupos oxigenados por toda la estructura le otorga un gran carácter hidrófilo, lo cual le permite que moléculas orgánicas se incorporen en los espacios interlaminares por intercambio iónico y/o enlace covalente [111]–[114].

Un aspecto interesante del óxido de grafeno es su relativamente buena exfoliación en agua. Su naturaleza hidrofílica y el elevado espacio entre sus capas facilitan su exfoliación directa en agua, ya sea mediante exfoliación mecánica, agitación o ultrasonificación, obteniéndose una suspensión coloidal de óxido de grafeno [115].

Una de las principales razones por las que el óxido de grafeno está actuando como sustituto del grafeno es que, pese a que no llega a mostrar unas propiedades tan destacadas, presenta un precio considerablemente inferior, siendo una opción mucho más viable económicamente en gran cantidad de aplicaciones.

El método más utilizado para la producción industrial de óxido de grafeno (GO) es a través de la exfoliación de óxido de grafito. El óxido de grafito se obtiene mediante oxidación de grafito. El óxido de grafeno obtenido es inestable térmicamente de manera que para determinadas aplicaciones es necesario reconstruir la red aromática de carbonos  $sp^2$  reduciéndolo mediante tratamientos térmicos o agentes químicos. Mediante esta reducción se mejoran sus propiedades mecánicas y eléctricas, haciéndolo viable para ciertas aplicaciones inalcanzables previamente a su reducción [116].

En cuanto a sus aplicaciones industriales, una de las más populares es la litografía. En la actualidad ya se han producido microcircuitos basados en óxido de grafeno mediante reducción directa con láser visible [117], [118]. Por ahora esta aplicación no es viable para circuitos de más de  $10\text{ mm}^2$ . En la Figura 10 se muestra un microcircuito producido a través de óxido de grafeno.

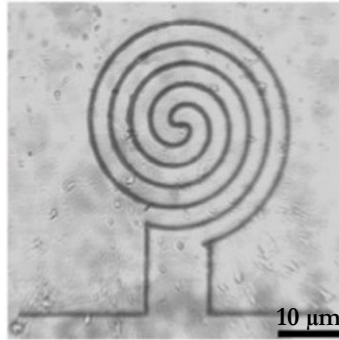


Figura 10. Imagen SEM de un microcircuito de GO [117].

Otro de los campos en los que el óxido de grafeno está ganando popularidad es en el de la detección de gases y la producción de biosensores. Gracias a la gran cantidad de grupos funcionales que conforman su superficie, lo convierten en el lugar perfecto para que diversos tipos de moléculas se anclen. Si bien es cierto que el hecho de que el óxido de grafeno presente naturaleza dieléctrica es un problema para este tipo de aplicaciones, debido a que impide una extracción eficiente de la señal eléctrica del sensor, de manera que, aunque ya se han creado biosensores funcionales a partir de óxido de grafeno, aún queda mucho por mejorar en este tipo de aplicaciones [119], [120].

El campo en el que el óxido de grafeno está adquiriendo mayor interés es en el campo de la biomedicina. En la actualidad se ha visto que permite su funcionalización con diferentes compuestos químicos, la fabricación de biosensores, suministro de medicamentos, focalización de células cancerígenas, ingeniería de tejidos, e incluso para usos terapéuticos, brindando al óxido de grafeno un sinnúmero de posibilidades en este campo [121].

De esta manera, estas nanofases presentan un gran campo de aplicaciones en las que pueden ser interesantes, desde ingeniería tisular y medicina regenerativa [122], en la industria farmacéutica por su aplicabilidad en liberación de medicamentos y fototerapia [123]–[125], en la producción de biosensores y en la toma de bioimágenes [123], [124]. Las características que presentan estas nanofases las hacen propicias para ser utilizadas combinadas con biomateriales [126].

### 1.3.2.2. Nanopartículas de óxido de zinc

Una de las nanopartículas cerámicas que ha cobrado especial interés y que en la actualidad son una de las más utilizadas son las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO). Entre las propiedades a destacar de esta nanopartícula están sus propiedades mecánicas, magnéticas, electroópticas, químicas y tribológicas [127].

En la Figura 11 se observa una microscopía SEM de nanopartículas de óxido de zinc.



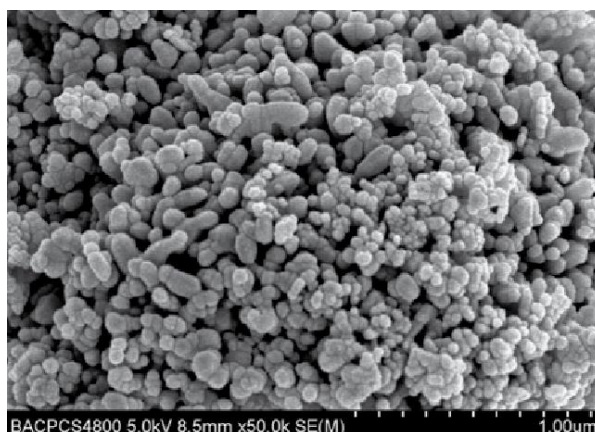


Figura 11. Microscopía SEM de nanopartículas de óxido de zinc [128].

Atendiendo a sus propiedades mecánicas, gracias a su elasticidad, es un material prometedor para su uso como *nanocantilever*, mejorando la sensibilidad de la respuesta comparado con otros materiales convencionales gracias a su pequeño tamaño [129]. La facilidad de manipulación que muestra este material le otorga además la posibilidad de ser utilizado como *cantilever* en microscopía de fuerza atómica de alta sensibilidad [130].

Las nanopartículas de óxido de zinc están adquiriendo gran popularidad en el campo de la nanoelectrónica ya que es un material idóneo para la producción de nanocables, presentando propiedades eléctricas muy interesantes [131], aunque es más común encontrarlas en campos como la agricultura, la industria farmacéutica, la cerámica, la producción de neumáticos o la industria química [132].

En el ámbito de la medicina está adquiriendo gran popularidad debido a que las nanopartículas de óxido de zinc afectan a las funciones de diferentes células o tejidos, a la biocompatibilidad y a la ingeniería de tejidos neuronales, mediando en la excitabilidad neuronal e incluso liberando neurotransmisores [133].

Este nanomaterial es comúnmente utilizado mezclado con otros materiales, a menudo matrices poliméricas, si se busca dotar al material al que se incorpora de propiedades mejoradas. Es común verlo incorporado a matrices poliméricas con el objetivo de dotar a la misma de carácter antibacteriano [134], [135]. Se pueden encontrar nanopartículas de óxido de zinc en elementos de uso común como pañales o cremas solares [136]. Gracias a su alta reactividad se utiliza a menudo en el desarrollo de catalizadores [137]. También, gracias a esta reactividad se utiliza en detectores de gases [138]. Debido a su alta conductividad y su larga vida útil se está incorporando a baterías y células solares tintadas [139]. Una de sus aplicaciones es en el desarrollo de dispositivos electroópticos, donde presenta unas características ideales debido a sus propiedades eléctricas y ópticas innatas [140]. Otra aplicación donde se puede encontrar el óxido de zinc es como fotoestabilizador, gracias a sus propiedades ópticas [141]. En el campo de la medicina se utilizan nanopartículas de óxido de zinc como administrador de medicamentos y como marcador de células [142]. Se puede encontrar como aditivo en lubricantes, viéndose que forma suspensiones estables con relativa facilidad al ser combinado con líquidos iónicos, mejorando sus propiedades como lubricantes [143].

Una de las problemáticas que se encuentra con las nanopartículas de óxido de zinc a la hora de incorporarse en matrices poliméricas es la formación de aglomerados, hecho que ocurre con frecuencia en la mayor parte de nanopartículas. Una de las técnicas utilizadas para evitar este hecho es la modificación de la superficie de la nanopartícula, reduciendo la adherencia entre ellas y aumentando la compatibilidad con el polímero. Esta modificación de la superficie se ha realizado también con líquidos iónicos, viéndose mejoras sustanciales en las propiedades finales del nanocomposite [144].

### **1.3.2.3. Dispersión de nanomateriales en líquidos iónicos. Ionanofluidos.**

Los ionanofluidos son un tipo especial de nanofluidos, basados en la dispersión de nanopartículas en un líquido iónico. El gran número de combinaciones catión-anión, sumado al gran abanico de nanopartículas, ofrecen una gran variedad de aplicaciones. Entre sus principales propiedades están su buena conductividad eléctrica y térmica, buen almacenamiento de energía, buena transferencia de calor, buenas propiedades termofísicas, buena estabilidad química y buena lubricación [145].

Se consideran vitales para la transición a tecnologías verdes, como la energía solar o la térmica, debido a su capacidad de transferencia de calor optimizada. Su elevada conductividad térmica permite mejoras del rendimiento sobre el líquido iónico base de entre un 15 y un 26% [146]. Otro aspecto que los hace idóneos para este tipo de usos es su viscosidad. Durante el mecanismo de flujo, la fuerza de cizalla se produce por la resistencia interna del fluido, de manera que la viscosidad del ionanofluido está directamente relacionada con la transferencia de calor. Se ha visto que aquellos que presentan menores valores de viscosidad, por lo general, tienden a una cristalinidad menor, presentan mayor ionicidad y se reordenan dinámicamente en tiempos más cortos [147]. Gracias a su capacidad de adsorción de la radiación solar y de transmisión de calor en sistemas de calefacción/refrigeración están siendo una parte fundamental de los sistemas basados en energía solar [148], [149].

En relación a su capacidad tribológica, se ha comprobado que los ionanofluidos son capaces de reducir la fricción a la vez que actúan como conductores térmicos, siendo interesantes como lubricantes [150]. Su uso como lubricantes se está extendiendo tanto, que se ha creado el término ionanolubricante, para designar a los lubricantes basados en líquidos iónicos modificados con nanopartículas [151]. El hecho de que la incorporación de nanopartículas produzca cambios en la viscosidad del líquido iónico base es otro aspecto de interés para fines tribológicos [152].

Otra aplicación frecuente de los ionanofluidos es como conductores eléctricos. La conductividad eléctrica depende de los iones y electrones libres y tanto la presencia de nanopartículas, como el propio líquido iónico contribuyen a ello, llegando a presentar una conductividad eléctrica un 20% superior a la del líquido iónico base [153].

Los ionanofluidos presentan muy buena transferencia de protones y elevada estabilidad electroquímica, de manera que son ideales para aplicaciones electroquímicas, en baterías, sensores, células fotovoltaicas y pilas de combustible [154]. Se utilizan como electrolitos combinando líquidos iónicos con nanopartículas con baja conductividad, siendo un medio

de transporte de carga idóneo. Su alta estabilidad electroquímica permite trabajar a altos valores de voltaje sin que se produzca su descomposición [155]. Además, su alta conductividad iónica hace que sean electrolitos de alta eficiencia y su capacidad de soportar muchos ciclos de carga/descarga hace que sean perfectos para almacenamiento de energía [156].

Gracias a su alta estabilidad, selectividad y permeabilidad son perfectos para formar parte de membranas. Son excelentes agentes de separación gracias a su bipolaridad, baja volatilidad, estabilidad térmica y humectabilidad [157], [158]. Además, algunos ionanofluidos presentan muy buenas propiedades como agentes de extracción [159], [160].

Por otra parte, son utilizados asiduamente como catalizadores, gracias a su baja densidad, alta estabilidad, selectividad y alta capacidad de regeneración catalítica [161].

#### **1.4. Nanocomposites de PLA con nanofases y/o LIs**

Con el aumento del uso de la fabricación aditiva, junto con la creciente demanda de bioplásticos, el ácido poliláctico está adquiriendo un elevado protagonismo debido a su buena procesabilidad, junto con sus interesantes características [162], [163]. Sin embargo, debido a su baja resistencia a la fusión, baja tasa de cristalización, baja tenacidad, baja temperatura de servicio y alta fragilidad, no se puede utilizar en ciertas aplicaciones [164]. Para solventar estos inconvenientes, se recurre a la modificación del PLA con otros compuestos como nanofases, líquidos iónicos o ionanofluidos, con el objetivo de mejorar sus propiedades mecánicas [165].

En los últimos años se ha conseguido un gran avance en el desarrollo de nuevos nanocomposites poliméricos basados en nanofases. Esto ha sido posible gracias a los grandes desarrollos que se han realizado en los procesos de síntesis de estas nanofases. Se ha producido un aumento en la producción de nanofases en países como China o India, lo que ha permitido industrializar la producción de nanocomposites, estando ya presentes en industrias como la electrónica o la aeroespacial [166]. Esta industrialización de la producción es un requisito crucial para tener un mayor control de las características de estos materiales, como la geometría, la funcionalización, la cristalinidad o la relación de aspecto, convirtiendo a los nanocomposites basados en nanofases en una alternativa real en la actualidad [167]–[169].

Uno de los métodos que mejores resultados está dando es la modificación del polímero con nanopartículas de refuerzo [170], [171]. Cuando se trabaja con este tipo de nanopartícula, se debe prestar especial atención a dónde se incorpora la nanopartícula, ya que en función de donde se incorpore esta, las propiedades del nanocomposite serán diferentes [172]. El lugar donde se incorpora el nanorrefuerzo dependerá de la calidad de la dispersión de las nanopartículas, de su naturaleza [173], de la secuencia de mezclado [174], de los parámetros de procesado [175], de la viscosidad de la matriz polimérica [176] y de la termodinámica de la reacción [177].

Un aspecto de elevada importancia a la hora de modificar un polímero con una nanofase es conseguir la dispersión homogénea de esta. Son muchos los casos en los que se observa que la adición de una nanofase que no se ha dispersado homogéneamente en la matriz

polimérica no solo no produce una mejora de las propiedades, sino que las empeora [178]. Ocurre lo mismo con el grado de interacción. Si la interacción no es estable producirá un efecto adverso en las propiedades mecánicas del polímero, siendo además este fenómeno más complejo cuanto mayor es el porcentaje de nanofase. Las nanofases por lo general tienden a formar aglomerados debido a las interacciones electrostáticas y a los fuertes enlaces de van der Waals, que tienen una gran importancia a nivel nanométrico, debido a la gran área superficial que presentan las nanopartículas. Por todo ello no es sencillo que un nanocomposite esté homogéneamente disperso y presente un alto grado de interacción [179], [180].

#### **1.4.1. Nanomateriales y PLA**

Son muchos los factores que intervienen a la hora de mejorar las propiedades mecánicas de un polímero con la adición de un nanorrefuerzo, como puede ser el porcentaje de nanopartícula, la distribución de esta en la matriz, su superficie específica o su relación de aspecto, afectando de manera directa al límite elástico, la resistencia a la tracción y a la flexión o al módulo de Young del polímero base [181].

En relación a la interacción entre la nanopartícula y el polímero, factores como la afinidad entre ambos, la resistencia de la interfase, la organización espacial que adquiere el nanorrefuerzo en la matriz o su dispersión afectan de manera directa a ciertas propiedades como la dureza, la rigidez, la capacidad de alargamiento o la resistencia del polímero [182].

En términos generales, se ha comprobado que la inclusión de nanorrefuerzos en la matriz de PLA mejora el módulo de Young y la resistencia a la tracción, dependiendo esta segunda de las condiciones de la modificación, ya que se dan situaciones en las que disminuye. En cuanto a la elongación se ha visto que por lo general permanece invariable, siendo esta una propiedad de interés para determinadas aplicaciones [183].

Una de las ventajas que ofrecen las nanofases basadas en carbono (CBN) es que respetan la biodegradabilidad y la biocompatibilidad del PLA, aportando además resistencia mecánica, eléctrica y térmica [126], [184]–[187]. Una de las CBN más utilizadas en la actualidad es el óxido de grafeno, ya que presenta buenas propiedades y se obtiene de manera sencilla y económica. Además, de las CBN es de las menos tóxicas [188]–[191].

Mediante la utilización de nanofases de óxido de grafeno se ha conseguido dotar a la matriz polimérica de conductividad eléctrica [192]–[197], aportar conductividad térmica [198], mejorar las propiedades mecánicas [181], [193], [196], [199]–[203], mejorar la permeabilidad de gases [192], [195], [198], aumentar la biocompatibilidad [199], [200], [204], [205], dotar de carácter antibacteriano [205]–[207], modificar la cristalinidad [198] y mejorar las propiedades reológicas [208]. Existen nanocomposites de PLA con óxido de grafeno con una mejora sustancial del módulo de tracción, la resistencia final y la hidrofilia [209].

Modificando una matriz de PLLA con óxido de grafeno se consiguieron aumentar las tasas de cristalización por fusión y de cristalización en frío debido al efecto nucleante de la nanofase [210]. Para mejorar la dispersión del óxido de grafeno en el PLLA a menudo se funcionaliza injertando cadenas de PLLA en el óxido de grafeno. Esto ocasiona una mejora de la estabilidad térmica y de las propiedades mecánicas del nanocomposite, en

comparación con el PLLA modificado con óxido de grafeno sin funcionalizar. Se consiguió incrementar la resistencia a la flexión en un 114,3% y la resistencia a la tracción en un 105,7% en comparación con el PLLA puro [211]. Otra forma de mejorar la incorporación del óxido de grafeno es modificando la nanofase con dodecilamina. De esta manera se mejoran sustancialmente las tasas de cristalización sin modificar la temperatura de transición vítrea, aumentando la capacidad calorífica y la tasa de biodegradación. En la Figura 12 se puede observar cómo varía con la temperatura el tiempo hasta el pico de cristalización del PLA con la incorporación de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (GO\*). Se puede ver cómo la incorporación del óxido de grafeno reduce notablemente el tiempo hasta el pico de cristalización, especialmente a altas temperaturas, pero el óxido de grafeno reducido (GO\*) produce una reducción del tiempo hasta el pico de cristalización mayor que la que produce el óxido de grafeno [212].

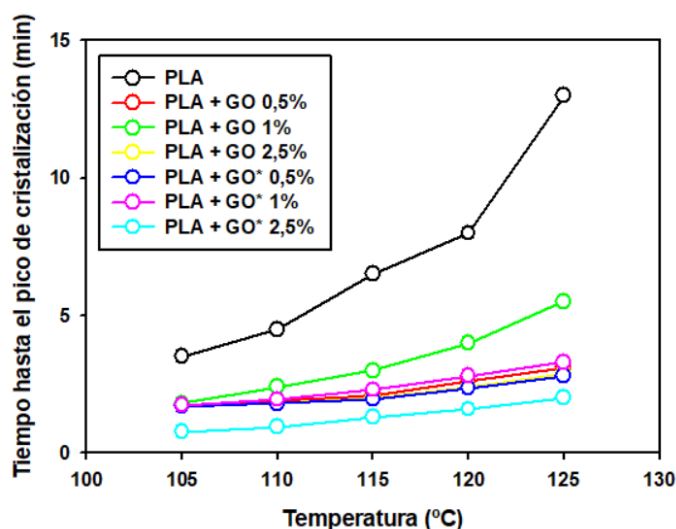


Figura 12. Tiempo hasta el pico de cristalización en función del contenido en óxido de grafeno [212].

Se ha preparado un nanocomposite de PLA con óxido de grafeno funcionalizado con azida, consiguiéndose una mejor dispersión del óxido de grafeno y dotando al nanocomposite de mejores propiedades mecánicas [213].

Se prepararon nanocomposites de ácido poli(láctico-co-glicólico), un copolímero del PLA, con un 5% en peso de óxido de grafeno, obteniéndose una mejora sustancial en las propiedades mecánicas, especialmente en la resistencia a la tracción, el módulo de Young, la temperatura de transición vítrea y las propiedades viscoelásticas [214].

En general, todas las mejoras que proporcionan las nanofases carbonosas, como ocurre con el óxido de grafeno, es por la alta intercalación e interacción física polímero-nanofase, debido a su gran superficie específica y por el efecto nucleante.

Además de los nanocomposites preparados a partir de nanofases carbonosas, las nanofases basadas en materiales cerámicos son altamente utilizadas en la preparación de nanocomposites de matriz polimérica, debido a la gran cantidad de mejoras que brindan al material base.

Una de las principales razones por las que se empezó a utilizar óxido de zinc como nanofase es debido a su carácter antibacteriano. Se observó que, si a un nanocomposite de PLA con óxido de grafeno se añaden nanopartículas de óxido de zinc, se obtiene una mejora del comportamiento antimicrobiano, gracias a la sinergia entre el óxido de grafeno y el óxido de zinc, que generan especies oxidativas que dañan las membranas celulares de las bacterias, dotando al nanocomposite de un comportamiento bactericida. Este carácter bactericida lo convierte en un material de interés para su utilización en biomedicina [215].

Se han desarrollado nanocomposites de PLA con nanopartículas de óxido de zinc previamente funcionalizadas con organosilano. La modificación de la superficie de la nanofase provoca una mejor dispersión, distribuyéndose homogéneamente por la matriz polimérica, mejorando las propiedades antibacterianas en comparación con un nanocomposite de PLA con nanopartículas de óxido de zinc sin funcionalizar [216].

Es común utilizar nanopartículas de óxido de zinc si se busca mejorar la permeabilidad. Se prepararon nanocomposites de PLA con nanopartículas de óxido de zinc en forma de film y se observó que, con entre un 0,5% y un 3% en peso de óxido de zinc, se obtiene una reducción sustancial en la permeabilidad del film, aumentando la energía de activación del material, lo que se traduce en una mayor dificultad para que se produzca difusión de moléculas a través del nanocomposite. Además, se observó una mejora en la resistencia a los rayos UV, en el carácter antibacteriano y en las propiedades mecánicas, siendo un material muy prometedor para funciones de empaquetado de alimentos [217].

La adición de nanopartículas de óxido de zinc a una matriz de PLA ofrece un gran abanico de posibilidades, pero a menudo, como ocurre con las nanopartículas de óxido de grafeno, es necesario aumentar la plasticidad, para que estos puedan ser utilizados en diversas aplicaciones, como puede ser el empaquetado de alimentos. De esta manera, entran en juego los líquidos iónicos, que además de mejorar diversas propiedades del nanocomposite, actúan como plastificantes [218].

La cristalinidad es un aspecto crucial a tener en cuenta cuando se habla de nanocomposites de PLA. Añadiendo un 1% en peso de nanopartículas de óxido de zinc, se consiguió un importante incremento de la cristalinidad, respetando el comportamiento antibacteriano del óxido de zinc y las propiedades mecánicas del PLA [219].

El PLA, como la mayoría de los polímeros, es un aislante eléctrico, de manera que su aplicación en tareas que conlleven una conductividad eléctrica queda excluida. Gracias a la aparición de los nanocomposites, se ha comprobado que incorporando ciertos nanorrefuerzos conductores de la electricidad, se puede dotar al polímero de propiedades conductoras [220]. Estos nuevos nanocomposites poliméricos conductores están adquiriendo una gran importancia, ya que mantienen las propiedades características de la matriz polimérica, como pueden ser buena procesabilidad, flexibilidad y baja densidad, añadiendo además las propiedades eléctricas que la nanofase le confiere [221]. Entre las posibles aplicaciones de estos nanocomposites se encuentran como adhesivos conductores para dispositivos electrónicos, como materiales antiestáticos, como sensores, como dispositivos de protección contra interferencias electromagnéticas [222], en dispositivos electroquímicos, como electrodos o como actuadores [221], [223].

A la hora de trabajar con nanocomposites, se debe prestar especial atención a las propiedades térmicas, ya que muchas de las limitaciones que sufren los polímeros son a causa de estas. Los nanorrefuerzos basados en carbono, como pueden ser el grafeno, el óxido de grafeno o los nanotubos de carbono producen aumentos en la conductividad térmica de unas 20 veces la de la matriz polimérica pura [224].

Se pueden mejorar la estabilidad térmica o la degradación a la llama del polímero, pudiendo utilizarse como disipadores de calor, en motores eléctricos, en intercambiadores de calor o formando placas de circuitos impresos. Esta mejora se suele atribuir a la elevada relación de aspecto que suelen mostrar los nanorrefuerzos, sumada a la baja resistencia interfacial que presenta la matriz polimérica [225].

Una propiedad térmica interesante en los polímeros es el coeficiente de expansión térmica, el cual es elevado comparado con otras familias de materiales, debido a la gran movilidad interna que presentan las cadenas del polímero. Se ha demostrado que la incorporación de nanorrefuerzos a la matriz polimérica reduce dicho movimiento, lo que se traduce en una disminución del coeficiente de expansión térmica del mismo, o lo que es lo mismo, un aumento de la estabilidad térmica, con aumentos de hasta 50 °C en la temperatura de degradación con cantidades de nanorrefuerzo por debajo del 1% [226]. Esta reducción de movilidad de las cadenas del polímero debida a la adición de nanorrefuerzos afecta a otras propiedades térmicas como es la temperatura de transición vítrea. Por lo general cuando se adiciona a la matriz polimérica un nanorrefuerzo con alto grado de interacción, la temperatura de transición vítrea se ve incrementada, produciéndose aumentos de hasta 30 °C con nanofases de grafeno. Si las nanofases se modifican previamente, la dispersión es superior y el aumento de la temperatura de transición vítrea es mayor [227], [228].

#### **1.4.2. Líquidos iónicos y PLA**

Una de las principales razones por las que se empezaron a utilizar líquidos iónicos en matrices poliméricas es que, al incorporarse, tienen un efecto plastificante. Se vio que con estos no solo se mejora la procesabilidad y se reduce la fragilidad del polímero, sino que muchas otras propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas se mejoran [229]. Además, se observa que, al incorporarse junto a un nanorrefuerzo, mejora la dispersión y el grado de interacción de este, produciendo una mejora general de las propiedades [230].

Otro aspecto que se observa al incorporar líquidos iónicos a una matriz polimérica es su actividad antibacteriana. Se desarrollaron unos filtros de PLA y polihidroxibutirato (PHB) con un líquido iónico y se observó que con un 1% en peso de líquido iónico se producía una actividad antifúngica clara, mejorando las propiedades antimicrobianas del filtro y conservando la biodegradabilidad del polímero [231]. En algunos casos se ha conseguido incluso mejorar la biodegradabilidad. Se añadieron líquidos iónicos a un nanocomposite de PLA observándose un aumento sustancial en la biodegradación del nanocomposite en agua marina, modificando la porosidad, hidrofobicidad y la cristalinidad del polímero, acelerando la degradación. Se mejoraron además ciertas propiedades mecánicas, dando como resultado un bioplástico con mejores propiedades mecánicas y más biodegradable que el material base [232]. Se ha observado que ciertos líquidos iónicos, al ser incorporados en PLA aumentan la actividad biocatalítica, característica interesante para una gran variedad de aplicaciones en este tipo de material [233].

La incorporación de líquidos iónicos en una matriz de PLA produce un aumento de la cristalización, lo que se traduce en una mejora de las propiedades mecánicas. Con la incorporación de un 0,5% en peso de líquido iónico, se mejoró notablemente el alargamiento a la rotura y la resistencia a la tracción, mostrando un efecto plastificante en la matriz. También se vio que modificaba la viscosidad del polímero, mejorando sus propiedades reológicas [234]. Se observó que la adición de un líquido iónico en una matriz de PLA/PE producía un aumento del módulo de Young, mejoraba la miscibilidad del polímero y reducía su impacto medioambiental [235].

Se han visto características interesantes para biomedicina, incorporando un líquido iónico e hidroxiapatita en una matriz de PLA, viéndose una mejora de sus propiedades mecánicas, buena biocompatibilidad, buena biodegradabilidad *in vitro*, buena proliferación de osteocitos y ausencia de toxicidad [236]. Otros autores observaron que modificando una matriz de PLA con Poli(butilén adipato-co-tereftalato) (PBAT) y líquidos iónicos se puede obtener una mejora de la tensión a la rotura sustancial sin reducir la rigidez, a la vez que aumenta el módulo de Young de la matriz [237].

Los líquidos iónicos presentan elevada estabilidad térmica. Se ha observado que la adición de líquidos iónicos de anión hexafluorofosfato en una matriz de PLA aumenta la estabilidad térmica del polímero por encima de 380 °C. Se observó además que mejora las propiedades barrera del polímero, aspecto interesante para producir embalajes alimentarios a partir de bioplásticos como el PLA. Las propiedades mecánicas del polímero no fueron afectadas [238]. Otra propiedad térmica que se mejora con la adición de un líquido iónico es su habilidad como retardante de llama, actuando como nucleante, mejorando el índice de cristalización y aumentando la elongación a la rotura [239].

### 1.4.3. Ionanofluidos y PLA

Es común el uso de líquidos iónicos para funcionalizar superficialmente nanofases, e incorporarlas posteriormente en matrices poliméricas, formando así nanocomposites. Se ha visto que estos nanocomposites formados por nanofases y líquidos iónicos presentan diversas ventajas, como una mejor dispersión de la nanofase, menor formación de aglomerados y una mejora general de las propiedades [240].

Los líquidos iónicos se utilizan como método de control de la estructura morfológica en nanocomposites. Se ha observado que la adición de un ionanofluido con nanopartículas carbonosas en una matriz de PLA cataliza la reacción interfacial, lo que induce a la transformación morfológica de la estructura, pasando de una estructura típica de isla marina, formando aglomerados de nanofase por la matriz polimérica, a una estructura cuasi-continua. Debido a este cambio de estructura se observa una mejora sustancial de las propiedades mecánicas y dieléctricas. Este nanocomposite presenta mejoras en la resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y permitividad dieléctrica [241].

A menudo se incorporan ionanofluidos para dotar a la matriz polimérica de conductividad eléctrica, debido a que la mejora de la dispersión de la nanofase producida por el líquido iónico mejora sustancialmente estas características, siendo este uno de los usos más prometedores de los nanocomposites. Se ha modificado una matriz polimérica con un ionanofluido de CBN con el objetivo de desarrollar electrolitos de materiales poliméricos,



observando una mejora sustancial en la conductividad eléctrica [242]. Ocurre lo mismo en una matriz de PLA/EVA a la que se incorpora un ionanofluido. A través de ensayos reológicos se observa que se produce un aumento notable de la viscosidad y del módulo de almacenamiento, aumentando sustancialmente su conductividad eléctrica. Este tipo de nanocomposites conductores biodegradables son de elevado interés para el desarrollo de embalajes antiestáticos y otras aplicaciones en el campo de la industria electrónica [243].

Se observa que la adición de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio en un nanocomposite de PLLA y CBN, debido al efecto plastificante del líquido iónico, mejoró la dispersión de la nanofase, hizo que se distribuyera más uniformemente en la matriz y además generó un efecto nucleante, fomentando la generación de cristales [244]. Mediante la incorporación de ionanofluidos se aumentó notablemente la resistencia a la tracción y la estabilidad térmica de una matriz de PLA [245].

Modificando una matriz de PLLA con un ionanofluido se ha observado que ésta presenta mayor solubilidad, menor tendencia a la descomposición durante el proceso de fusión y un efecto plastificante sobre la matriz, promoviendo la formación de cristales [244]. En otro caso se consiguió desarrollar un nanocomposite que, gracias al efecto lubricante entre las cadenas del polímero del ionanofluido, necesita una menor temperatura y energía para que se produzca la cristalización, reduciendo su viscosidad y manteniendo su temperatura de transición vítrea, siendo así un material con unas propiedades mucho más interesantes para tecnologías como la impresión 3D [246].

## **1.5. Tecnologías de procesado para nanocomposites de PLA.**

Las tecnologías de procesado de polímeros son muchas y dependiendo del polímero que se utilice y el objetivo que se persiga, puede ser más adecuado un método u otro. Para el desarrollo de esta tesis se han empleado dos, mezcla en disolución y mezcla en fase fundida. Estas dos técnicas solo son dos de las tecnologías de procesado para nanocomposites más utilizadas [168], [208], siendo, además, el procesado en fase fundida, posiblemente el método más utilizado para el procesado de polímeros a escala industrial [247].

Junto con la morfología y el tamaño de las nanofases, el método de procesado es uno de los factores más influyentes en las propiedades finales del nanocomposite, de manera que se le debe prestar una especial atención [208].

### **1.5.1. Método de mezcla en disolución**

El procesado por mezcla en disolución es posiblemente el más simple, tanto en complejidad a nivel de operario, como a nivel de equipo necesario. Este método se utiliza principalmente cuando se trabaja con polímeros de elevado peso molecular, donde son necesarios agentes externos, como disolventes. Ciertos polímeros de muy bajo peso molecular no se pueden tratar mediante mezcla en disolución debido a su elevada facilidad para degradarse [248].

El fundamento principal es la utilización de disolventes como medio de interacción entre la nanofase y el polímero. Se realiza un primer mezclado de la nanofase y el disolvente

utilizando mezclado mecánico. Cuando el disolvente y la nanofase forman una única fase, se va introduciendo el polímero, continuando con el mezclado mecánico y añadiendo ultrasonidos y en ocasiones, temperatura, hasta que el disolvente, la nanofase y el polímero, forman una única fase. Este proceso puede tardar entre 30 minutos y días, dependiendo del polímero, la nanofase y el disolvente utilizado. Una vez terminado el mezclado, se debe extraer el disolvente del sistema, por lo general aplicando temperatura y vacío. Las condiciones de temperatura y vacío dependen esencialmente del disolvente utilizado. Una vez extraído el disolvente, el producto restante es el nanocomposite [248].

Esta técnica ganó popularidad con la llegada de las nanofases de base carbonosa, las cuales a menudo presentan problemas de dispersión, ya que tienden a aglomerarse. Mediante la utilización de disolventes se obtiene una elevada tasa de dispersión de la nanofase, en comparación con otras técnicas. Por el contrario, una de sus principales problemáticas es la gran cantidad de disolvente necesario para realizar el proceso a escala industrial, en primer lugar, por el elevado costo del disolvente, en segundo lugar, por la posible presencia de trazas de disolvente en el nanocomposite, lo cual puede alterar las propiedades del material y por último y no menos importante, por el impacto medioambiental que esto genera, ya que a menudo estos disolventes no son respetuosos con el medio ambiente [249].

### **1.5.2. Método de mezcla en fase fundida**

El fundamento de la mezcla en fase fundida es calentar el polímero por encima de su punto de fusión, hacer que entre en estado fundido y entonces incorporar la nanofase, sin necesidad de ningún tipo de agente externo. Es un método altamente escalable, ya que se puede utilizar en continuo, es ecológico y económicamente muy atractivo, si bien es cierto que no consigue el mismo grado de dispersión que la mezcla en disolución [250], [251].

Un aspecto interesante es que el proceso presenta muchas variables que se pueden modificar, como son la velocidad de mezclado, el tiempo o la temperatura, de modo que permite optimizar el proceso mediante el ajuste de dichos parámetros en función de lo que se desee, a diferencia de otros métodos de procesado de nanocomposites, en los que la optimización del proceso está mucho más acotada. La principal desventaja que presenta es que, si la nanofase y la matriz polimérica no presentan elevada afinidad, la dispersión será reducida y el grado de aglomeraciones elevado, siendo apto exclusivamente para polímeros térmicamente estables [44], [45].

#### **1.5.2.1. Procesado de nanocomposites mediante extrusión**

Una de las técnicas englobadas dentro del procesado en fase fundida más utilizada es la extrusión. Es un proceso muy interesante a escala industrial debido a que permite el procesado en continuo. El fundamento de esta técnica consiste en introducir el polímero, en fase sólida junto con la nanofase en una extrusora, aplicar temperatura para fundir el polímero y producir el mezclado [252].

El proceso de extrusión comienza con la alimentación del material en una tolva, aún en estado sólido. Una vez introducido en la extrusora, entra en contacto con el husillo, una de las partes más importantes de la extrusora, el cual, accionado por un motor, gira y transporta el material a través de una camisa calefactada, la cual aportará la temperatura al

polímero para que funda, hasta que llega a la cabeza, donde abandona la extrusora. En el proceso de extrusión, además de la temperatura aportada por la camisa, se produce calentamiento por cizalla debido al giro del husillo, que va cortando el material y empujándolo contra las paredes del cilindro, produciendo altas fricciones. De esta manera, se está proporcionando al material la energía térmica de la camisa calefactada, más el calor debido a la fricción producida [253]–[255].

Como se ha comentado, la parte más importante de una extrusora es el husillo, que es el que se encarga de recibir el material, transportarlo, realizar el mezclado y expulsarlo. La Figura 13 muestra una representación esquemática de las partes principales de un husillo. Consta de tres secciones:

1. Zona de alimentación. Es la primera zona en la que se encuentran el polímero y la nanofase, ambos aún en estado sólido y sirve para recibir el material y transportarlo a la zona de mezclado. En esta zona, el material ya incrementa su temperatura, pero la cizalla es mínima aún.
2. Zona de transición. Se aplica temperatura y el polímero entra en estado fundido. El espacio entre el tornillo y el cilindro se reduce, al igual que la profundidad de alimentación. El polímero, ya fundido, mezclado con la nanofase, se va transportando entre el tornillo y el cilindro, sufriendo un esfuerzo por cizalla elevado, hasta la zona de dosificación.
3. Zona de dosificación: Esta zona se encarga de transportar el polímero hasta la salida de la extrusora. Aquí la profundidad de dosificación es mínima y la matriz polimérica y la nanofase ya son uno.

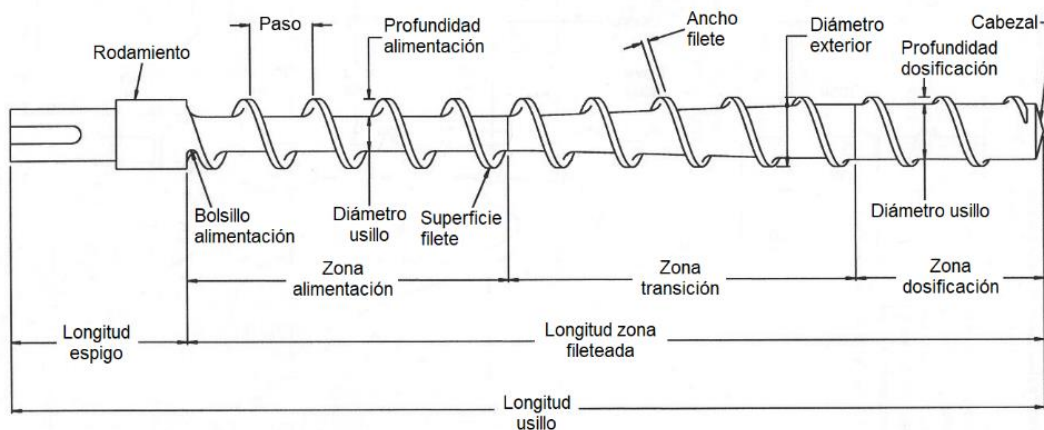


Figura 13. Partes principales de un husillo.

Un aspecto importante en la extrusión es la relación entre la longitud del husillo ( $L$ ) y el diámetro ( $D$ ), ya que determina el tiempo de residencia del material y el corte. Si se desea una mejor mezcla, un mayor calentamiento por cizalla y un mayor tiempo de permanencia en la extrusora, se recomienda una elevada relación  $L/D$ . Por el contrario, una baja relación  $L/D$  proporciona unas condiciones mucho menos severas, aplicando una menor cizalla en el material y con un menor tiempo de permanencia [256].

Previo a la extrusión, siempre se debe realizar un secado exhaustivo del polímero, ya que, si este presenta humedad durante el proceso de extrusión, se puede producir hidrólisis, generándose una caída del peso molecular, comprometiendo las propiedades finales del nanocomposite. Por lo general, se recomienda que el polímero se seque por debajo de 100 ppm, o lo que es lo mismo, un porcentaje de humedad inferior al 0,01% en peso. El mecanismo de secado variará en temperatura y tiempo en función del polímero que se vaya a secar, ya que, entre otras cosas, se debe tener en cuenta la temperatura de transición vítrea, que, para algunos polímeros, como es el caso del PLA, es inferior a los 100 °C, valor que nunca se debe sobrepasar durante el secado [265].

Se debe prestar especial atención al secado cuando se va a modificar el polímero con nanofases de base carbonosa, como es el caso del óxido de grafeno, ya que, debido a los grupos hidroxilos que abundan en su estructura, tiende a adquirir altos valores de humedad [126].

## 1.6. Viscoelasticidad

Una de las propiedades más importantes a la hora de procesar un polímero en estado fundido es la viscoelasticidad. El comportamiento viscoelástico del polímero es de elevada importancia a la hora de utilizar técnicas de procesado como la extrusión, la impresión 3D o la inyección. Existen diferentes técnicas para estudiar estas propiedades, como son el análisis dinámico-mecánico (DMA) o la reología. En ambos casos, el módulo se obtiene como una relación entre una componente real y una componente imaginaria.

A través del análisis de las propiedades dinámico-mecánicas del polímero se puede conocer la temperatura de transición vítrea, los módulos de almacenamiento ( $E'$ ) y pérdida ( $E''$ ), la densidad de entrecruzamiento, la fragilidad dinámica o el grado de enmarañamiento, entre muchas otras propiedades del polímero [258].

Se ha visto que los nanorrefuerzos de carbono tienden a aumentar el módulo de almacenamiento [259], la temperatura de transición vítrea, la estabilidad térmica, el módulo de elasticidad, la fluencia y la capacidad de recuperación [260].

Como ocurre con el resto de las propiedades, la distribución uniforme del nanocompuesto y la interacción entre este y la matriz polimérica son aspectos de vital importancia para la mejora de las propiedades, de ahí que se funcionalice el nanorrefuerzo, a menudo a través del uso de líquidos iónicos, antes de mezclarlo con la matriz polimérica [261].

Por otro lado, mediante la reología se puede determinar el módulo elástico ( $G'$ ), el módulo viscoso ( $G''$ ) o la viscosidad, propiedades de elevada importancia a la hora de procesar un polímero en estado fundido. La velocidad de extrusión, la temperatura o el tiempo de residencia influyen notablemente en las propiedades finales del polímero. Si en el polímero se incorporan además nanorrefuerzos, las condiciones de extrusión influyen notablemente en la dispersión del mismo, lo que tiene una influencia directa en las propiedades, ya que se ha comprobado que ciertas propiedades del nanorrefuerzo como pueden ser su estructura o su morfología tienen elevada influencia en la interacción que esta tendrá con la matriz, lo cual se verá reflejado notablemente en las propiedades reológicas del nanocomposite [262].

Además del nanorrefuerzo incorporado, se ha visto que dependiendo del método de incorporación utilizado y de las condiciones en las que se realice el proceso, las propiedades reológicas variarán en mayor o menor medida. Esta relación directa entre la incorporación de un nanorrefuerzo y la modificación de las propiedades reológicas es de elevado interés, ya que hace que la reología sea una potente herramienta de caracterización cuando se habla de nanocomposites poliméricos [263].

Una posibilidad que brinda la reología es conocer el grado de dispersión óptimo de nanorrefuerzo en la matriz polimérica. Incorporando pequeñas cantidades de nanorrefuerzo, se pueden conseguir grandes mejoras en las propiedades reológicas del polímero, aunque haya una proporción en peso a partir de la cual, añadir más nanorrefuerzo no mejora estas propiedades, sino que puede llegar a reducirlas. Este valor se denomina percolación reológica y es de elevado interés, ya que gracias a este se puede determinar la cantidad óptima de nanorrefuerzo [264], [265].

Las propiedades viscoelásticas aportan información relevante en los procesos de fabricación aditiva con polímeros. Una técnica en la que la reología brinda información de elevado interés es en la impresión 3D, ya que existe una correlación entre la viscoelasticidad de los polímeros y su procesabilidad. Se ha visto que polímeros que presentan comportamiento Newtoniano muestran una procesabilidad mucho mejor que polímeros con comportamiento no-Newtoniano. A través de la evaluación de las propiedades reológicas, se puede conocer la aditivación del polímero, lo que afectará a su comportamiento durante la impresión. Polímeros que respetan la regla de Cox-Merz presentan un comportamiento Maxwelliano, lo cual es positivo para este tipo de técnicas de fabricación. Además, se ha visto que polímeros modificados con partículas sólidas presentan una mejor deposición, reduciendo la deformación y el goteo [266].

Una forma de mejorar la dispersión de nanorrefuerzo en la matriz polimérica es mediante la incorporación de líquidos iónicos. Se ha visto que los líquidos iónicos reducen el umbral de percolación reológica, provocando una mejora significativa en las propiedades del nanocomposite final [267]. Otra forma de mejorar la dispersión del nanorrefuerzo es mediante la utilización de ultrasonidos. Mediante ultrasonidos se consigue mejorar la dispersión y la distribución del nanorrefuerzo, en un rango de tiempo corto y permitiendo además hacerlo de forma continua y con altos caudales de material, siendo esta una técnica interesante para la producción a escala industrial de nanocomposites [268], [269].

## 1.7. Tribología

La tribología es la ciencia que estudia la interacción de dos superficies en movimiento, y los procesos que de esta interacción se generan, como son la fricción y el desgaste. De esta manera, la tribología se centra en el estudio de la resistencia que ofrecen dos superficies en contacto al movimiento, el desgaste que estas dos superficies sufren durante dicho movimiento, y como se puede reducir esta fricción y este desgaste por medio de la lubricación [270]. A través de la tribología se pueden estudiar diferentes comportamientos o mecanismos como el *running-in*, mecanismo que se da al inicio de un ensayo tribológico, basado en una transición tribológica en la cual la temperatura, la fricción o la tasa de desgaste cambian con el tiempo a causa de una modificación en el contacto, ya sea rugosidad superficial, composición química, microestructura o dureza. Sistemas con ultra-

baja fricción pueden presentar altos valores iniciales de fricción [271]. Otro mecanismo a tener en cuenta es el *stick-slip* (Figura 14), el cual se manifiesta cuando, en el deslizamiento entre dos cuerpos, se produce adherencia, dando como resultado vibración por fricción, aumentos del desgaste, pérdida de material y ruido radiante, lo que reduce la vida útil de los materiales en contacto [272].

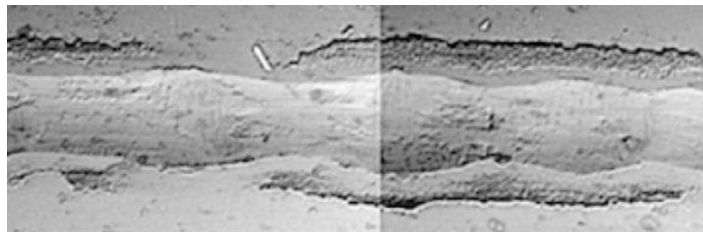


Figura 14. Micrografía SEM de una huella con mecanismo *stick-slip* [273].

En el caso de los polímeros, las propiedades tribológicas son de vital importancia, ya que son uno de los factores limitantes a la hora de utilizarlos en diversas aplicaciones, debido a que presentan altos valores de fricción y sufren desgaste con facilidad. Sin embargo, una de las principales razones por las que se utilizan polímeros en aplicaciones tribológicas, es que estos presentan una alta capacidad para formar capas de transferencia, o lo que es lo mismo, tribocapas. Estas capas, originadas a partir de la superficie del polímero, presentan una mayor dureza que el material base, protegiendo la matriz y ayudando a estabilizar el coeficiente de fricción [274].

A menudo, con el objetivo de mejorar las propiedades tribológicas del polímero, se incorporan nanorrefuerzos a la matriz polimérica. Son diversas las nanofases utilizadas junto con el PLA con el objetivo de mejorar sus propiedades tribológicas. Se ha visto que mediante la incorporación de grafeno a la matriz se puede conseguir un aumento de la resistencia al desgaste del PLA en un 14% y una reducción en el coeficiente de fricción de un 65% [275].

En el caso del grafito, este aditivo mejora las propiedades tribológicas sustancialmente. Se ha visto que porcentajes en torno al 10% suponen una reducción del desgaste del 65% en comparación con la matriz sin modificar, aunque este no reduce el coeficiente de fricción, como ocurre con las nanofases. Observando la bola con la que se realizaron los ensayos se detecta que se forma una capa de polímero sobre la superficie de la bola metálica, lo que indica que se ha producido un mecanismo de transferencia de material [276].

En cuanto a los nanocomposites modificados con sílice, con porcentajes inferiores al 10% del nanorrefuerzo se vio que la tasa de desgaste se reduce hasta en un 60% comparado con el PLA virgen. Esto es debido a la alta capacidad de carga del óxido de silicio, que al introducirse en la matriz polimérica aumenta notablemente la capacidad de carga del polímero, permitiéndole resistir la deformación durante el estudio tribológico. En cuanto al coeficiente de fricción, estos nanocomposites presentan un COF hasta un 50% inferior, mostrando en general buenas propiedades antifricción, aunque se ha visto que altas cantidades de silicio pueden reducir algunas propiedades mecánicas del polímero [276].

Para mejorar las propiedades tribológicas de bioplásticos, es frecuente utilizar fibras naturales, ya que se ha comprobado que son muchas las propiedades mecánicas mejoradas

en este tipo de nanocomposites. Se ha visto que la incorporación de ciertas fibras naturales como *grewia optiva*, ortiga y sisal reducen la tasa de desgaste y el coeficiente de fricción del PLA. En este tipo de nanocomposites se observa que la carga aplicada y la velocidad de deslizamiento tienen una influencia mayor que en otros nanocomposites [277]. Otros autores incorporaron fibra de yute a la matriz polimérica obteniendo también una mejora en sus propiedades mecánicas y tribológicas, ya que este tipo de fibras naturales mejoran notablemente la unión interfacial lo que justifica la mejora de las propiedades tribológicas [278].

Junto con los nanorrefuerzos, la incorporación de líquidos iónicos mejora sustancialmente las propiedades tribológicas del nanocomposite. Estos, no solo mejoran la dispersión del nanorrefuerzo, mejorando las propiedades del material final, sino que además en ciertas ocasiones generan el proceso de autolubricación, apareciendo en la superficie de contacto del polímero una vez dañada la superficie de este, reduciendo el coeficiente de fricción y el desgaste sustancialmente [279].

## 1.8. Antecedentes

En esta sección se recogen los antecedentes del presente trabajo, centrado en el desarrollo, caracterización y estudio de las propiedades de diferentes nanofases, nanofluidos y nanomateriales.

En el grupo de investigación de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica se han desarrollado previamente nanocomposites de matriz polimérica, utilizando PMMA como polímero base, con los nanorrefuerzos óxido de grafeno, óxido de grafeno modificado con nanotubos de carbono y óxido de grafeno modificado con líquido iónico [280]. También se han desarrollado nanocomposites de policarbonato con líquido iónico y óxido de zinc [281]. En todos los casos se ha comprobado cómo la adición de las citadas nanofases mejora la procesabilidad, aumenta la ductilidad y tiene un efecto lubricante en la matriz polimérica, reduciendo el coeficiente de fricción y mejorando las propiedades tribológicas. Se incorporaron líquidos iónicos próticos en matrices epoxi, obteniendo como resultado un material poroso que presenta el comportamiento de autolubricación y autorreparación, reduciendo los coeficientes de fricción y mejorando las condiciones tribológicas [282]. Recientemente se ha realizado una revisión de los trabajos centrados en la extrusión de nanocomposites, en el que se denota el creciente número de estudios centrados en la búsqueda de la mejora de las propiedades del PLA [283].

En el presente trabajo se seleccionó el ácido poliláctico como polímero base para el desarrollo de los nuevos nanocomposites debido a que es un bioplástico, biodegradable, compostable y presenta buenas propiedades mecánicas, mostrando similitud con otros plásticos convencionales de uso doméstico como el PET.

Se incorporaron líquidos iónicos a los nuevos nanocomposites debido a la gran cantidad de mejoras que aportan a éste, siendo especialmente interesantes para aplicaciones relacionadas con la tribología [78], [284]–[286]. Una problemática que surge cuando se incorporan a polímeros respetuosos con el medio ambiente es la poca sostenibilidad de algunos de ellos, principalmente los apróticos. Estos líquidos iónicos apróticos se están sustituyendo por líquidos iónicos próticos, mucho menos contaminantes [287]–[289].

Una forma de mejorar los resultados obtenidos con los líquidos iónicos es incorporando nanofases de carbono. Se ha visto que estas nanofases híbridas no solo aumentan el abanico de posibilidades que brindan los líquidos iónicos, sino que, en ciertas aplicaciones como la tribología, mejoran los resultados que se obtienen debido a que generan un efecto sinérgico [290]–[293].

Finalmente, se han desarrollado nuevos nanocomposites mediante la modificación de ácido poliláctico con diferentes líquidos iónicos apróticos, un líquido iónico prótico y dos nanofases, óxido de grafeno y óxido de zinc. Las técnicas de procesado utilizadas fueron la extrusión, la impresión 3D y el moldeo por compresión. El estudio de las propiedades de los nuevos nanocomposites se centró en las propiedades tribológicas de los mismos. Se ha tenido en cuenta en todo momento que los materiales fueran lo más respetuosos posible con el medio ambiente.



# Objetivos

## 2. Objetivos

1. Realizar la puesta a punto y el ajuste de parámetros de la microextrusora con la que se van a procesar los materiales optimizando los procesos de alimentación y extrusión.
2. Desarrollar y caracterizar nuevas nanofases híbridas a partir de nanomateriales como óxido de grafeno y óxido de zinc con diferentes líquidos iónicos apróticos y próticos.
3. Estudiar la procesabilidad del PLA y los diferentes nanocomposites obtenidos.
4. Evaluar la reología de los nuevos nanofluidos y materiales obtenidos, analizando el efecto del gradiente de cizalla, temperatura y concentración de la nanofase.
5. Obtener nuevos nanocomposites de PLA por adición de diferentes líquidos iónicos próticos y apróticos, diferentes nanomateriales, como el óxido de grafeno o el óxido de zinc y las nuevas nanofases híbridas desarrolladas.
6. Caracterizar los nuevos nanocomposites de PLA para evaluar la compatibilidad de los aditivos con la matriz polimérica.
7. Estudiar la influencia de los líquidos iónicos, nanomateriales y nanofases sobre el comportamiento tribológico de los nanocomposites desarrollados, comparándolo con el del polímero puro.

## Objectives

1. To set up and adjust the parameters of the microextruder with which the materials are to be processed, optimizing the feeding and extrusion processes.
2. To develop and characterize new hybrid nanophases from nanomaterials such as graphene oxide and zinc oxide with different aprotic and protic ionic liquids.
3. To study the processability of PLA and the different nanocomposites obtained.
4. To evaluate the rheology of the new nanofluids and materials obtained, analyzing the effect of shear gradient, temperature and nanophase concentration.
5. To obtain new PLA nanocomposites by addition of different protic and aprotic ionic liquids, different nanomaterials, such as graphene oxide or zinc oxide and newly developed hybrid nanophases.
6. To characterize the new PLA nanocomposites to evaluate the compatibility of the additives with the polymer matrix.
7. To study the influence of ionic liquids, nanomaterials and nanophases on the tribological behavior of the developed nanocomposites, comparing it with the pure polymer.

# **Materiales, equipos y procedimiento experimental**

### 3. Materiales, equipos y procedimiento experimental

#### 3.1. Materiales

Se han estudiado las propiedades de diferentes nanocomposites de ácido poliláctico (PLA) modificado con una serie de líquidos iónicos y óxido de grafeno. En esta sección se presentan los diferentes materiales que se han utilizado en el desarrollo y estudio de los diferentes nanocomposites.

##### 3.1.1. Ácido poliláctico (PLA)

El ácido poliláctico (PLA) ha cobrado un gran protagonismo en las últimas décadas debido al problema medioambiental que generan los plásticos domésticos [10], [11]. En la Figura 15 se muestra la estructura química del PLA.

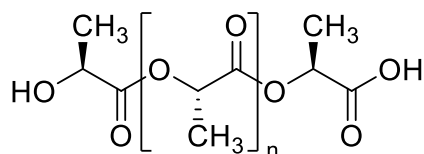


Figura 15. Estructura química del PLA.

A nivel industrial se suele encontrar en forma de granza (pellets) o en filamento. La granza se utiliza para procesos de extrusión o inyección y el filamento principalmente para la impresión 3D, método de fabricación aditiva que ha cobrado protagonismo en la actualidad. El PLA es un material higroscópico, de manera que tanto en pellets como en filamento se debe almacenar en unas condiciones especiales y secarlo antes de usarlo.

Durante el desarrollo de este trabajo se han utilizado dos referencias comerciales diferentes.

##### 3.1.1.1. PLA RXP 7503 NATURAL

El primer material utilizado fue un ácido poliláctico fabricado por *Natureworks* (Nebraska, Estados Unidos) y suministrado por el Grupo *Resinex* (España) con referencia *RXP 7503 NATURAL* (PLA/9/1000 $\mu$ ).

Es un material específicamente desarrollado para aplicaciones en las que se requieran niveles medios de fluidez y claridad. Presenta un índice de fluidez a 210 °C de 0,9 g/min y una densidad de 1,24 g/cm<sup>3</sup>. Presenta un excelente brillo, transparencia y claridad, unas excepcionales propiedades barrera de sabores y aromas y una buena barrera contra el oxígeno. Presenta facilidad de moldeo, impresión y grabado. Tiene alta rigidez y baja contracción.

En el ensayo de DSC de este PLA no se observó ningún pico de cristalización ni de fusión, de manera que se puede afirmar que el polímero es completamente amorfo (Figura 16).

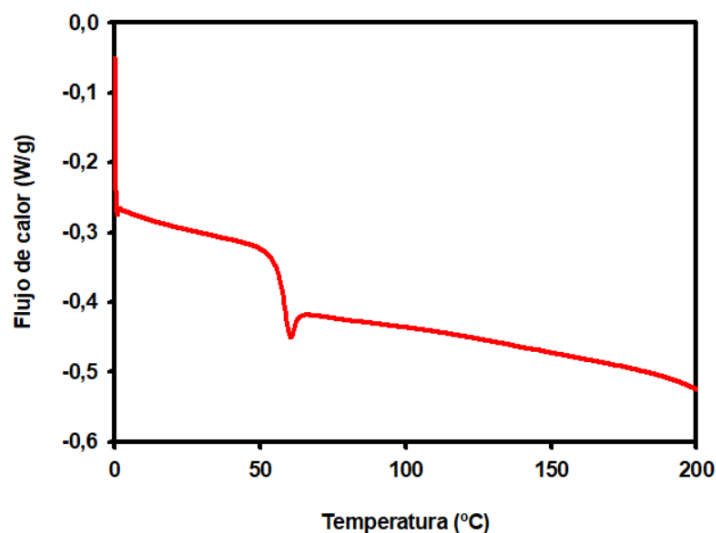


Figura 16. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) del PLA RXP 7503 Natural

### 3.1.1.2. PLA Ingeo Biopolymer 2003D

Ante la escasa información que se tenía del material suministrado, tanto por el fabricante como por la empresa comercializadora, y observando que es un material desarrollado específicamente para la extrusión, se decidió continuar el estudio con otro PLA con mayor número de referencias, más apropiado para la impresión 3D. El segundo PLA utilizado fue un PLA *Ingeo Biopolymer 2003D* de la misma empresa fabricante *Natureworks* (Nebraska, Estados Unidos).

Según el fabricante, presenta una densidad de  $1,24 \text{ g/cm}^3$  y un índice de fluidez a  $210 \text{ °C}$  de  $0,6 \text{ g/min}$ . En la Tabla 4 se recogen algunas de sus propiedades mecánicas.

Tabla 4. Propiedades mecánicas del PLA *Ingeo Biopolymer 2003D*.

Resistencia a la tracción	53 MPa
Límite elástico	60 MPa
Módulo de elasticidad	3,5 GPa
Alargamiento a la rotura	6,0%
Resistencia a impacto (Izod)	0,3 J/m
Temperatura de distorsión térmica	55 °C

A diferencia del primer PLA utilizado, sí se observa la Figura 17, el PLA *Ingeo Biopolymer 2003D* presenta claramente 3 picos que se corresponden con una transición vítrea, una cristalización en frío y una fusión.

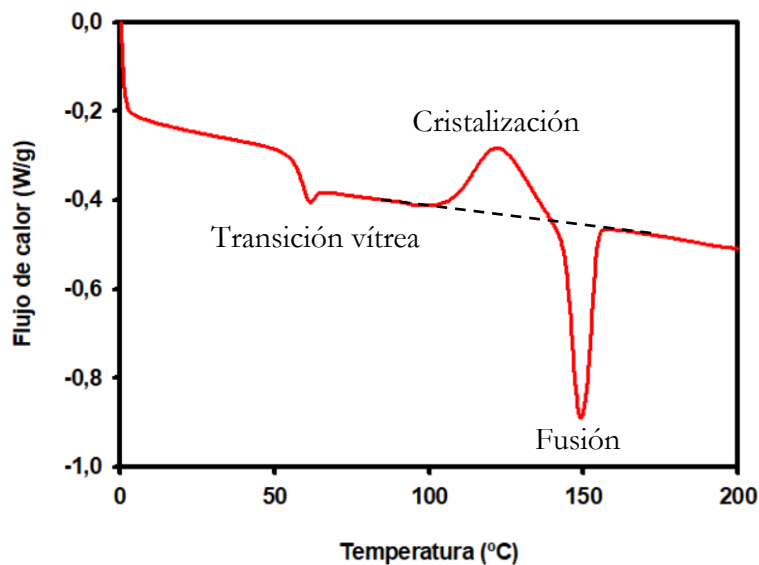


Figura 17. Calorimetría diferencial de barrido del PLA Ingeo Biopolymer 2003D.

Es un ácido poliláctico de elevada transparencia y gran facilidad de procesado. Es estable en estado fundido y especialmente recomendado para su extrusión e impresión 3D. Antes de ser extruido debe ser cuidadosamente secado debido a su elevada higroscopicidad.

### 3.1.2. Nanopartículas

#### 3.1.2.1. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno utilizado para la producción de los diferentes nanocomposites fue fabricado y suministrado por *Avanzare Innovación Tecnológica S.L.* (La Rioja, España), con código *av-GOx-40* (lote G401218). La razón por la que se seleccionó este óxido de grafeno en concreto es por su facilidad para ser compatibilizado con la matriz termoplástica, ya que está diseñado específicamente para mejorar las propiedades mecánicas y térmicas del producto final. Este óxido de grafeno tiene un tamaño lateral medio de 40  $\mu\text{m}$ , un espesor medio de entre 1 y 2 nm, un contenido de oxígeno en torno al 30%, una superficie específica (BET) en torno a 400  $\text{m}^2/\text{g}$  y un número de capas entre 1 y 2 (Tabla 5).

Tabla 5. Información técnica del óxido de grafeno “av-GOx-40”

Tamaño lateral medio	40 $\mu\text{m}$
Espesor	1-2 nm
Contenido de Oxígeno (XPS)	30%
BET	400 $\text{m}^2/\text{g}$
Número de capas	1-2

En la Figura 18 se observa una micrografía TEM de la superficie del óxido de grafeno, proporcionada por la empresa Avanzare.



Figura 18. Micrografía TEM de la superficie del óxido de grafeno “av-GOx-40”.

En la Figura 19 se observa el espectro Raman de una muestra de óxido de grafeno de esta calidad. A  $1582\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda G característica del óxido de grafeno. A  $1345\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda D, de intensidad inferior a la banda G debido al mayor grado de desorden en esas áreas en concreto. Este elevado desorden se debe a que los carbonos con hibridación  $sp^3$  que forman enlaces con los grupos funcionales oxigenados provoca el pliegue de las monocapas, lo que se traduce en un mayor desorden de la estructura. De esta manera, la diferencia de intensidad entre la banda D y la banda G es un indicativo de la presencia de carbonos en hibridación  $sp^3$  o del grado de oxidación del óxido de grafeno.

En el espectro Raman de segundo orden se observan a  $2700$  y  $2900\text{ cm}^{-1}$  las bandas 2D y 2D', con valores de intensidad mucho más bajos de los que se aprecian en el Raman de primer orden. Cuanto menor es la intensidad del espectro Raman de segundo orden mayor es la cantidad de defectos presentes en la estructura.

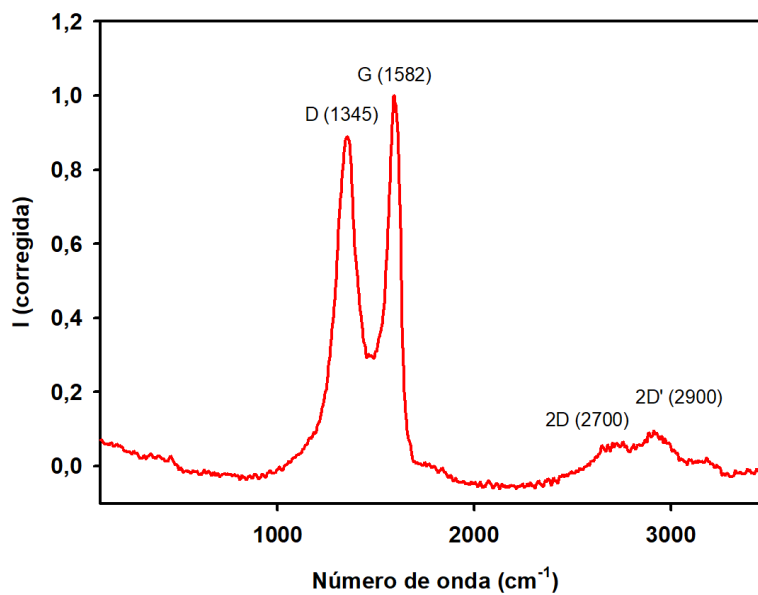


Figura 19. Espectro Raman del óxido de grafeno “av-GOx-40”.



### 3.1.2.2. Nanopartículas de óxido de zinc

Las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) utilizadas fueron suministradas por *Sigma Aldrich* (lote 05319PC). Como se puede observar en la Figura 20, se trata de un compuesto inorgánico blanco, en forma de polvo e inerte.



Figura 20. Nanopartículas de óxido de zinc.

Esta nanopartícula cerámica ha suscitado un gran interés en los últimos años en el mundo de los nanomateriales debido a su capacidad única para formar diferentes nanoestructuras y a las propiedades electroópticas, magnéticas, químicas, mecánicas, antimicrobianas y tribológicas que presenta. Son de bajo coste, no son tóxicas, tienen una excelente biocompatibilidad y estabilidad química, alto acoplamiento electroquímico, son fotoestables y a temperatura ambiente presentan elevada estabilidad termomecánica. Se encuentran en una amplia gama de aplicaciones, entre las que destacan su uso como catalizadores, en materiales ópticos, como absorbente de rayos UV, en sensores de gas, en cosméticos e incluso en el sector alimentario gracias a sus propiedades antimicrobianas [294].

### 3.1.3. Líquidos iónicos

#### 3.1.3.1. Hexafluorofosfato de 1-butil-1-metilpirrolidinio (LPI104)

El líquido iónico, Hexafluorofosfato de 1-butil-1-metilpirrolidinio (LPI104) con referencia CAS [330671-29-9] fue suministrado por *Solvionic* (Toulouse, Francia) como un polvo blanco a temperatura ambiente. Una de las características principales de este líquido iónico es que es sólido a temperatura ambiente, lo que permite el mezclado mecánico con la matriz polimérica. Está constituido por un catión derivado del pirrolidinio y el anión hexafluorofosfato. La estructura química se muestra en la Figura 21.

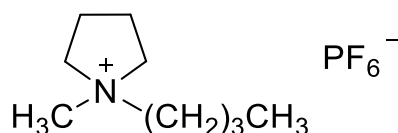


Figura 21. Estructura química del LPI104.

El líquido iónico se ha incorporado a la matriz polimérica para estudiar cómo modifica ciertas propiedades del polímero. Además, se ha incorporado junto con el óxido de grafeno para comprobar si su presencia facilita la incorporación de esta nanofase a la matriz polimérica.

### 3.1.3.2. Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio (LP106)

El líquido iónico, Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio (LP106) con referencia CAS [304680-35-1] fue suministrado por *IoLiTec* (Heilbronn, Alemania) como un líquido incoloro a temperatura ambiente. Está constituido por un derivado del catión imidazolio y el anión hexafluorofosfato. En la Figura 22 se muestra su estructura química.

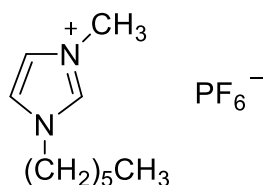


Figura 22. Estructura química del líquido iónico LP106.

### 3.1.3.3. Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio (LP104)

El líquido iónico, Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio (LP104) con número CAS [174501-64-5] fue suministrado por *IoLiTec* (Heilbronn, Alemania) como un líquido incoloro a temperatura ambiente. Está constituido por un derivado del catión imidazolio y el anión hexafluorofosfato. En la Figura 23 se muestra su estructura química.

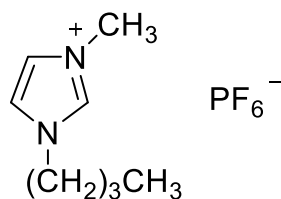


Figura 23. Estructura química del líquido iónico LP104.

### 3.1.3.4. Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio (L106)

El líquido iónico, Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio (L106) con número CAS [244193-50-8] fue suministrado por *IoLiTec* (Heilbronn, Alemania) como un líquido incoloro a temperatura ambiente. Está constituido por un derivado del catión imidazolio y el anión tetrafluoroborato. En la Figura 24 se muestra la estructura química.

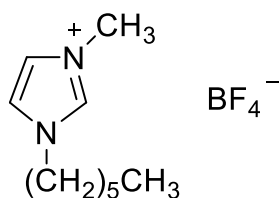


Figura 24. Estructura química del líquido iónico L106.

### 3.1.3.5. Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio (L104)

El líquido iónico, Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio (L104) con número CAS [174501-65-6] fue suministrado por *IoLiTec* (Heilbronn, Alemania) como un líquido incoloro a temperatura ambiente. Está constituido por un derivado del catión imidazolio y el anión tetrafluoroborato. En la Figura 25 se muestra la estructura química.

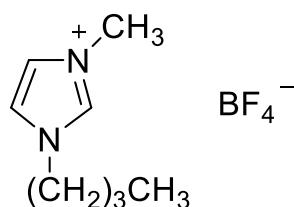


Figura 25. Estructura química del líquido iónico L104.

### 3.1.3.6. Salicilato de bis(2-hidroxietil)amonio (DSa)

El líquido iónico salicilato de bis(2-hidroxietil)amonio (DSa) ha sido sintetizado en el Departamento de Ingeniería Mecánica, Materiales y Fabricación de la Universidad Politécnica de Cartagena según el método descrito por R. Andrade et al. [295]. Este líquido iónico es el único prótico de los utilizados. Presenta un color anaranjado y una elevada viscosidad a temperatura ambiente. Como se puede ver en la Figura 26, el líquido iónico está constituido por un anión salicilato y un catión amonio, con una estructura formada únicamente por C, N, H y O, siendo de esta manera mucho más respetuoso con el medio ambiente que el resto de los líquidos iónicos apróticos utilizados.

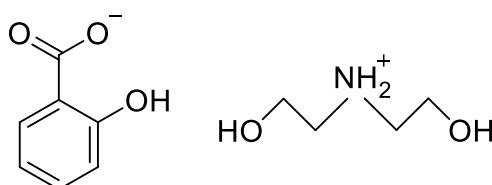


Figura 26. Estructura química del líquido iónico DSa.

Este líquido iónico prótico (DSa), al igual que los líquidos iónicos apróticos (LP106, LP104, L106 y L104), se ha utilizado para estudiar cómo modifica el comportamiento del polímero (PLA) ante la fricción y el desgaste, incorporándose tanto en el interior de la red polimérica como sobre la superficie exterior del polímero.

El objetivo es realizar una comparativa entre líquidos iónicos próticos y apróticos.

### 3.1.4. Isopropanol

Tanto para la incorporación de los líquidos iónicos a la matriz polimérica como para la modificación de las nanopartículas con líquidos iónicos se utiliza el disolvente isopropanol.

El isopropanol utilizado es suministrado por la empresa *PanReac AppliChem* con número CAS 67-63-0. Este tiene una pureza del 99,8% y un punto de ebullición de 82,5 °C.

### 3.1.5. Acero inoxidable AISI 316L

Para la realización de los ensayos tribológicos se ha utilizado un punzón de acero inoxidable AISI 316L suministrado por la empresa *Goodfellow* (Inglaterra). Se seleccionó este tipo de acero debido a su bajo contenido en carbono, lo que le confiere alta resistencia a la corrosión. En la Figura 27 se puede observar una microestructura de acero AISI 316L a 10 aumentos.



Figura 27. Microestructura del acero AISI 316L (10x).

En la Tabla 6 se recogen las características principales de este acero:

Tabla 6. Características principales del acero AISI 316L

Módulo de Young	190 - 205 GPa
Coefficiente de Poisson	0,265 - 0,275
Resistencia a la tracción	480 - 620 MPa
Dureza	170 - 220 HV
Límite elástico	1380 - 1400
Composición	<0,03%C 16-18,5%Cr 10-14%Ni 2-3%Mo <2%Mn <1%Si <0,045%P <0,03%S Resto Fe

## 3.2. Equipos

Se han utilizado numerosos equipos en el desarrollo de la presente tesis doctoral. Estos equipos se han dividido en dos grupos, los utilizados para la preparación de las muestras y los utilizados para caracterización y análisis.

### 3.2.1. Equipos para la preparación de las muestras

#### 3.2.1.1. Balanza de precisión

Para la medida de masas se ha utilizado la balanza de precisión *Entris224i-1S* de la compañía *Sartorius* (Goettingeng, Alemania) (Figura 28). Estas medidas son críticas para la preparación de las dispersiones de los nanocomposites. La balanza de precisión soporta un peso máximo de 220 gramos con una precisión de 0,0001 gramos. La cámara de pesada tiene unas dimensiones de 230 mm de alto y una base de 170x170mm.



Figura 28. Balanza de precisión Sartorius Entris224i-1S

#### 3.2.1.2. Ultrasonidos

Para la preparación de las nanofases de óxido de grafeno y líquido iónico (GO-LI) y la posterior incorporación de estas a la matriz polimérica se empleó un equipo de ultrasonidos *Labsonic M* de la compañía *Sartorius* (Goettingeng, Alemania) (Figura 29). Ofrece un rango de amplitud de ultrasonidos de entre el 20 y el 100% de la potencia máxima que son 400 W, con intervalos de entre 0,2 y 1 s.



Figura 29. Equipo de ultrasonidos Sartorius Labsonic M

### 3.2.1.3. Molino ultracentrífugo

El polímero normalmente se comercializa en forma de pellets, de manera que para ser modificado o procesado debe pasar previamente por un tratamiento de molienda. La molienda se ha realizado en un molino ultracentrífugo *RETSCH ZM 200* (Haan, Alemania) (Figura 30). Ofrece una potencia motriz de 1300 W. Permite una granulometría de entrada de hasta 10 mm y alcanza valores de granulometría fina por debajo de 40  $\mu\text{m}$ . La velocidad periférica del motor varía entre 30,9 y 92,8 m/s, alcanzando una velocidad a 50 Hz de entre 6000 y 18000 rpm.



Figura 30. Molino ultracentrífugo *RETSCH ZM 200*

El molino ultracentrífugo no posee un sistema de control del caudal de entrada del material modo que se diseñó uno. Tomando como referencia el sistema de alimentación de la extrusora, se desarrolló un sistema de alimentación basado en una tolva con un tornillo sin fin. En la Figura 31 se puede observar la tolva y el tornillo sin fin. El diseño de ambas piezas se realizó en el software *AutoCAD*, se modelaron en *CURA* y se fabricó mediante fabricación aditiva en una impresora 3D (FDM).



Figura 31. Sistema de alimentación desarrollado para el molino ultracentrífugo.

El sistema funciona acoplado a un servomotor de giro continuo *SM-S430R* controlado por un microcontrolador *Arduino Mega 2560*. En la Figura 32 se puede ver el esquema de montaje utilizado entre el servomotor y el microcontrolador.

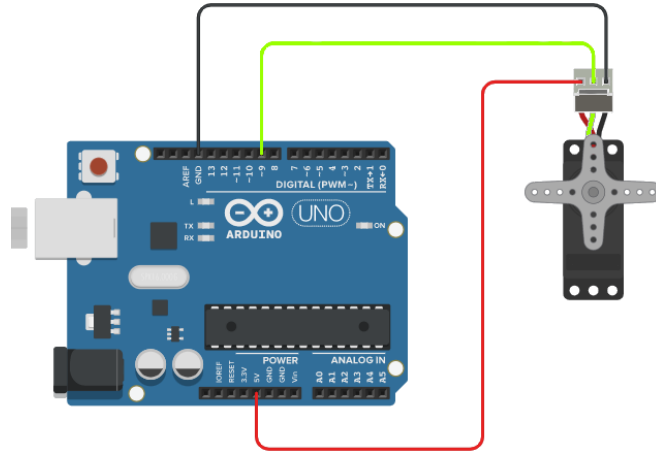


Figura 32. Esquema de montaje utilizado entre el Arduino-servomotor

Mediante la programación del *Arduino* se fija una velocidad de giro constante en el servomotor conectado al tornillo sin fin. De este modo se puede llenar de pellets la tolva, ya que el tornillo sin fin se ocupa de que el caudal de alimentación al molino centrífugo sea continuo y controlado.

#### 3.2.1.4. Estufa de vacío

El ácido poliláctico (PLA) es un material altamente higroscópico, o lo que es lo mismo, que tiende a absorber la humedad del medio, de manera que es importante que tanto la matriz polimérica como los aditivos que se van a añadir a esta se sequen previamente. Para secar los diferentes nanocomposites se ha utilizado una estufa de vacío Binder APT VD23. Esta estufa (Figura 33) permite alcanzar temperaturas de hasta 200 °C con una desviación de  $\pm 3$  °C. La estufa presenta una potencia nominal de 800 W y permite aplicar vacío con una bomba externa con una presión mínima de 0,01 bar.



Figura 33. Estufa de vacío Binder APT VD23 (izquierda) y bomba de vacío (derecha)

### 3.2.1.5. Línea de micro-extrusión

La extrusión de las muestras de polímero puras y de los distintos nanocomposites se ha realizado en una línea de extrusión continua que consta de una microextrusora, una bañera de enfriamiento y un equipo auxiliar multifuncional.

#### 3.2.1.5.1. Microextrusora

Para el procesado de los nanocomposites se ha utilizado la técnica de extrusión. Mediante la extrusión se pueden obtener mezclas uniformes, de ahí que sea una de las técnicas más utilizadas para el procesado de formulaciones poliméricas. La extrusora utilizada en el procesado de los nanocomposites (Figura 34) es una microextrusora de doble husillo corrotante modelo *TwinLab 10 mm* fabricada por *TwinTech Extrusion Ltd* (Reino Unido). Este tipo de microextrusora permite realizar un proceso de extrusión similar al que se realizaría con una extrusora de un tamaño mucho mayor, pero a escala de laboratorio. Esto es posible gracias a que la extrusión es un proceso escalable.

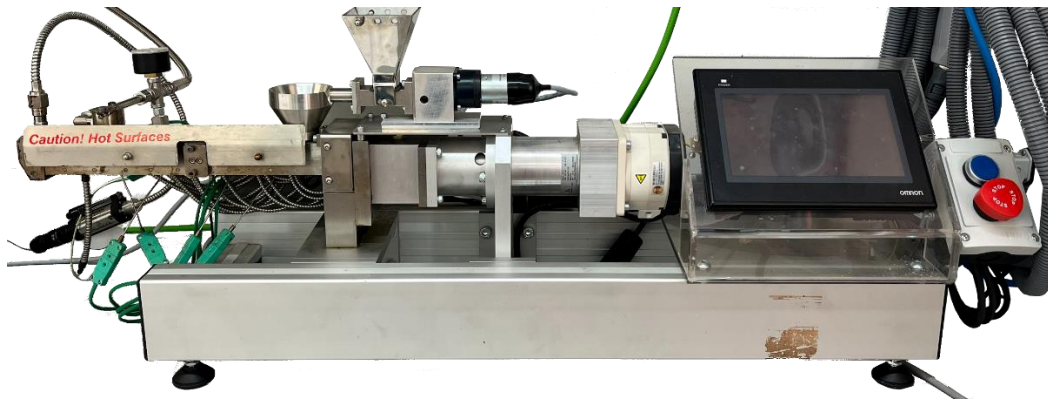
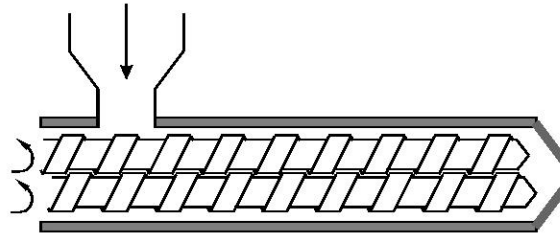


Figura 34. Microextrusora *TwinLab 10 mm*.

Durante la extrusión, el polímero, junto con los aditivos, son transportados por el cilindro de extrusión calefactado por un perfil de temperaturas, produciéndose la fusión de la matriz polimérica y permitiendo el mezclado. Además del calor aportado por las resistencias calefactoras, el material también es calentado debido a las fuerzas de fricción y cizalla que se producen en el contacto con el tornillo, la camisa y el propio material. La energía total para producir la fusión del polímero es por tanto la suma de la energía térmica aportada por las resistencias y la energía mecánica generada por el contacto entre los husillos, el cilindro y el material. Esta energía mecánica por unidad de masa que se transfiere al material durante la extrusión se denomina energía mecánica específica (SME) y es una variable clave del proceso de extrusión ya que valores altos de SME pueden provocar la degradación del material.

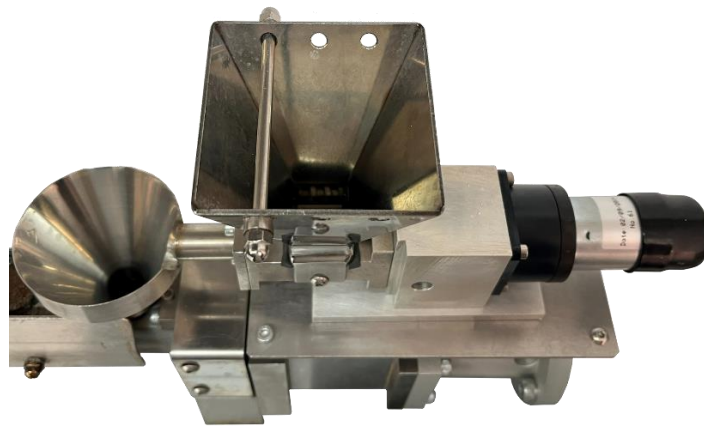
Las extrusoras de doble husillo corrotante son utilizadas comúnmente en los procesos en los que la homogeneidad de la muestra es de elevada importancia ya que una característica de este tipo de extrusora es que la presión es la misma durante todo el proceso. Esto es debido a que los dos tornillos giran en la misma dirección, proyectándose los filetes de uno de los tornillos en los huecos del otro (Figura 35).





*Figura 35. Doble husillo corrotante entrelazado.*

Para la alimentación del material se ha utilizado un sistema con un único tornillo. Regulando la velocidad de giro del tornillo se regula el caudal de material que entra a la extrusora. El material pasa por el tornillo del sistema de alimentación y cae en una tolva que conduce el material al interior de la extrusora para su procesado (Figura 36).



*Figura 36. Sistema de alimentación con tolva (derecha) y entrada a la extrusora (izquierda).*

Dependiendo de la geometría en la zona del cabezal se puede obtener el material en forma de hilo, lámina, tubo, etc. En nuestro caso, el material se obtiene siempre en forma de hilo.

Rodeando a los husillos se encuentra la camisa calefactada. El sistema calefactor de la camisa se divide por zonas. Dependiendo de la longitud de la camisa tendrá más o menos zonas, teniendo cada una de estas zonas una temperatura independiente. El conjunto de las temperaturas de las diferentes zonas de la extrusora se denomina perfil de temperaturas. En la pantalla de control de la extrusora se puede observar la temperatura fijada para cada una de las zonas y la temperatura real que marca el termopar, ya que a menudo la temperatura a la que realmente se encuentran las zonas no coincide con la temperatura fijada en el equipo. La extrusora dispone de cinco termopares para el control preciso de la temperatura en todas las zonas del cilindro y puede operar desde temperatura ambiente hasta 420 °C.

Ambos husillos giran en sentido antihorario a la dirección de desplazamiento del material. El tornillo de alimentación tiene un rango de giro entre 1 y 20 rpm. El tornillo de extrusión tiene un rango de velocidad de giro entre 1 y 200 rpm. Posee un motor de corriente continua (DC) que suministra una potencia de 400 W (0,536 HP), trabaja a tensión variable (50/60 Hz; 110, 220, 230, 240 V) y ofrece un caudal entre 0,01 y 2,3 Kg/h. Entre el motor y el husillo se encuentra un reductor con un rango de reducción máximo 20:1.

Todo el control del equipo se hace a través de un panel táctil (Figura 37) que permite fijar las temperaturas de cada una de las zonas y las velocidades de rotación de los tornillos de alimentación y extrusión. Además, el panel registra en tiempo real las velocidades de ambos tornillos, la temperatura de cada termopar, la presión en la salida de la boquilla y el par de giro del motor.

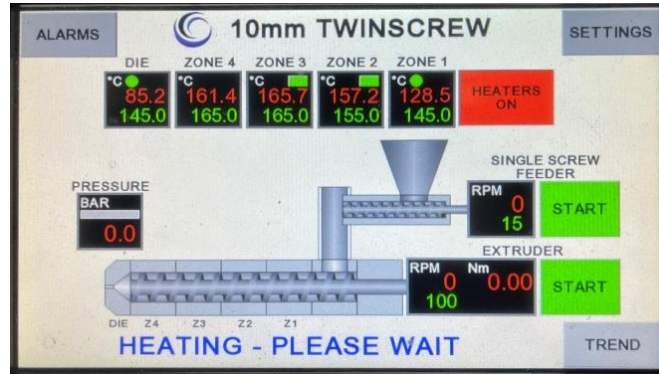


Figura 37. Panel táctil de operación de la microextrusora.

### 3.2.1.5.2. Configuración del tornillo

Los husillos son considerados la parte más importante de la extrusora. Este tipo de extrusora de doble husillo corrotante está formada por dos husillos idénticos estrechamente entrelazados que desempeñan el papel de cargar, transportar, fundir y mezclar el material. Para realizar todas estas funciones los husillos no tienen la misma geometría en toda su extensión, sino que están formados por diferentes módulos, todos y cada uno de ellos montados sobre un eje central. En la Figura 38 se pueden observar dos husillos corrotantes, idénticos entre ellos, estrechamente entrelazados, con las diferentes zonas de transporte y amasado.


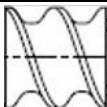
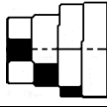
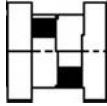
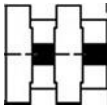
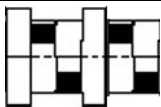


Figura 38. Configuración de doble husillo corrotante.

Cada uno de los husillos consta de un total de 20 elementos. Estos elementos van montados sobre una varilla de sección hexagonal de 265 mm de longitud y 3 mm de lado. El diámetro exterior de todos los elementos es de 10,5 mm. Se distinguen dos clases diferentes de elementos: los elementos estándar o de transporte, contruidos como una hélice continua y los elementos mezcladores o también llamados bloques de amasado, contruidos como discos individuales. Los elementos de transporte son los verdaderos impulsores del material a través del extrusor. Los elementos mezcladores se caracterizan por su longitud total, el número de discos y por el ángulo entre dos discos sucesivos. Son los encargados de distribuir y dispersar de manera óptima la mezcla de la matriz fundida con las nanofases incorporadas.

En la Tabla 7 se muestran los dos tipos de elementos de transporte FS (D/2 y D) con la misma geometría y distintas longitudes y los cuatro tipos de elementos mezcladores, los tres tipos BLOCK, los 4 X 30F, 60F y 90A, que tienen la misma longitud y número de discos (4) pero distintos ángulos de inclinación y uno del tipo 6x0,25D 0° 60F, para conseguir mayor capacidad de mezcla.

Tabla 7. Tipos de elementos montados en cada uno de los husillos

		Longitud (mm)	Número de elementos
<b>Elementos de transporte (FS)</b>			
D/2		5,4	1
D		10,8	12
<b>Elementos mezcladores (BLOCK)</b>			
4 X 30F		10,8	1
4 X 60F		10,8	2
4 X 90A		10,8	3
6 X 0,25D 0° 60F		16,2	1

La capacidad de plastificado del husillo se determina con la relación L/D que existe entre la longitud de la camisa (L) y el diámetro del tornillo (D). Se establece que para un mezclado óptimo del material, L/D debe encontrarse entre 16 y 40, o lo que es lo mismo, la longitud debe ser entre 16 y 40 veces mayor que el diámetro del husillo. La extrusora utilizada posee dos husillos de 10 mm de diámetro y 250 mm de largo, de manera que su relación L/D es de 25.

En la Figura 39 se muestra la configuración de los husillos. Como se puede comprobar, se basa en una primera zona de alimentación compuesta por cuatro elementos de transporte del Tipo D y dos elementos mezcladores. En primer lugar, se monta un elemento del Tipo 4 X 30F de manera que la primera pestaña coincida con el final del elemento de transporte anterior, y a continuación, se monta un elemento de mezcla del Tipo 6 X 0,25D 0° 60F de forma que la primera pestaña de este elemento quede a 60° con la última pestaña del elemento anterior. En la segunda zona de compresión (fusión o transición) se montan dos elementos del Tipo D, un elemento de transporte del Tipo D/2 y dos elementos mezcladores, uno del Tipo 4 X 60F y otro del Tipo 4 X 90A. Por último, la tercera zona de dosificación está formada por dos elementos de transporte Tipo D, un elemento mezclador del Tipo 4 X 60F y dos del Tipo 4 X 90A justo antes de la zona de ventilación. A continuación de esta zona, se montan los cuatro elementos de transporte que restan del

Tipo D. El último de estos elementos (1D DISCH) presenta una sección circular y no hexagonal como en el resto.

En la parte inferior de la Figura 39 se puede ver cómo se distribuyen las diferentes zonas del perfil de temperaturas respecto a la posición de los husillos, empezando de derecha a izquierda, siendo la zona 1 la zona de alimentación de material, pasando por toda la microextrusora, hasta el cabezal, zona en la cual se produce la salida del material.

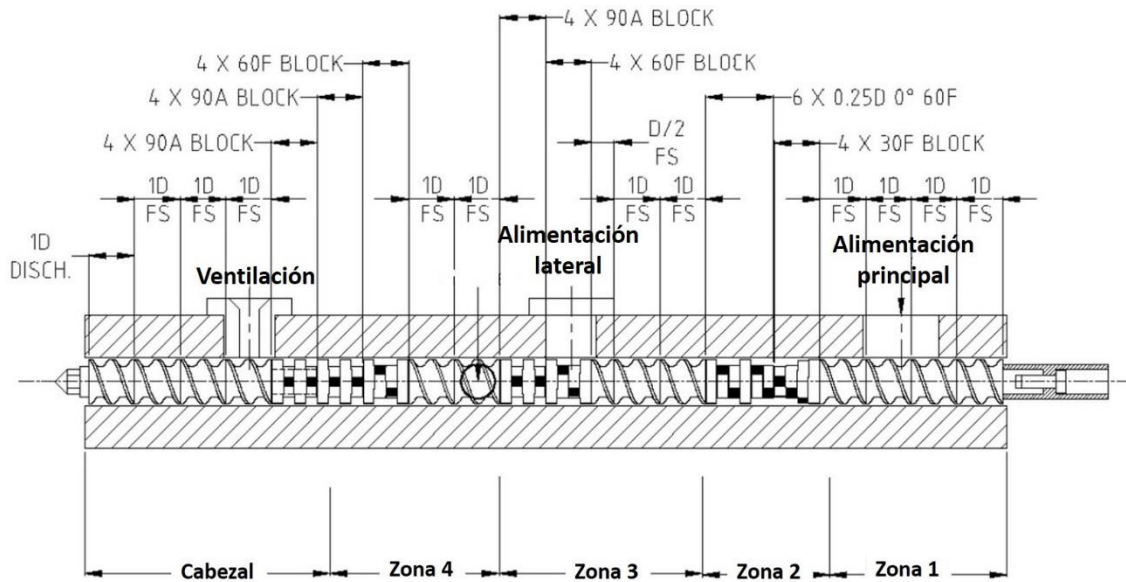


Figura 39. Disposición de los distintos elementos montados en los husillos.

### 3.2.1.5.3. Bañera de enfriamiento

En procesos de producción como la extrusión en los que el material sufre esfuerzos de cizalla, los enlaces sufren estiramiento y la estructura se encuentra completamente distorsionada. Esto provoca que al cesar dichos esfuerzos el material tienda al estado de menor energía, de manera que comienza a relajarse. Si antes de que dicha relajación se complete el material se endurece no alcanzará el estado de menor energía y se generarán una serie de tensiones internas que tendrán influencia sobre las propiedades del material.

Para evitar este enfriamiento brusco que ocurre cuando el material recién salido de la extrusora entra en contacto con la temperatura ambiente, se instala justo a la salida de la extrusora un baño atemperado (Figura 40). El baño se fija a temperaturas entre la temperatura de salida del material y la temperatura ambiente y actúa como un escalón en el proceso de enfriado. Teniendo en cuenta que la temperatura de salida del material está en torno a 110 °C y la temperatura ambiente está en torno a los 25 °C, se fija la temperatura del baño en 60 °C. Se observa que a esta temperatura cuando el material entra al baño desde la boquilla no ocurre contracción.



Figura 40. Baño atemperado formado por un sistema de recirculación de agua (izquierda) y una bañera (derecha).

### 3.2.1.5.4. Equipo auxiliar multifuncional

Una vez el material ha sido extruido y ha pasado por el baño atemperado este es recogido con la ayuda de los rodillos instalados en el equipo auxiliar multifuncional. En función de la distancia entre los rodillos y la velocidad de giro variará la geometría del material extruido. Como se puede comprobar en la Figura 41, el equipo, además de recoger el filamento extruido, permite obtener láminas delgadas (*films*), cortar mediante impacto el hilo extruido para obtener pellets, así como obtener bobinas de los filamentos extruidos.

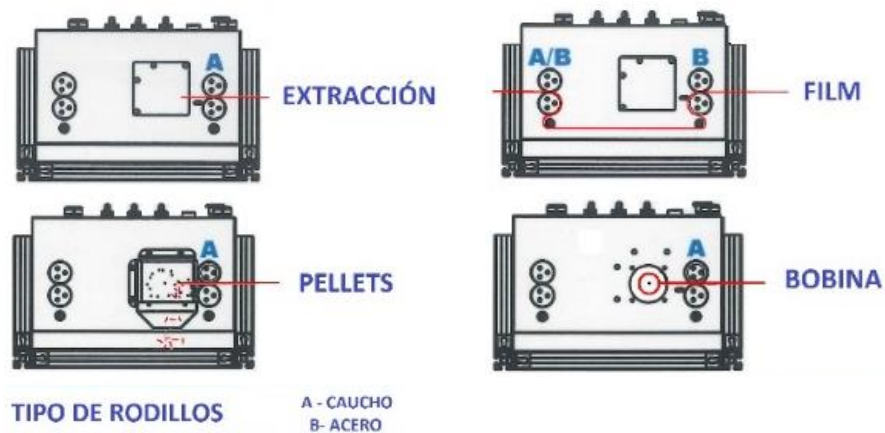


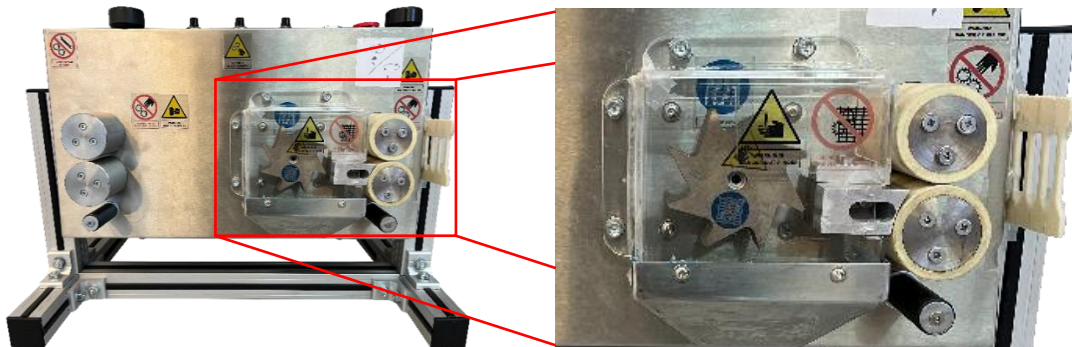
Figura 41. Distintas configuraciones del equipo auxiliar multifuncional.

El equipo permite ajustar el diámetro del filamento recogido y reducir el posible error cometido en la extrusión. Este ajuste se puede realizar gracias al regulador de velocidad que poseen los rodillos, que permite ajustar la velocidad de arrastre que ejercen sobre el filamento que proviene de la extrusora. Estos rodillos se han fabricado de caucho para que no se produzca una compresión excesiva del filamento y que no afecte a la calidad del producto fabricado. Para obtener film, los rodillos de caucho se deben sustituir por otros de acero, ya que en este caso sí se requiere el aplastamiento del material.

Las dos configuraciones más utilizadas en el equipo auxiliar son como peletizadora, y para recoger el hilo en bobinas. En caso de que el material vaya a ser peletizado (Figura 42), a la salida de los rodillos se encuentra una rueda dentada que gira a una velocidad

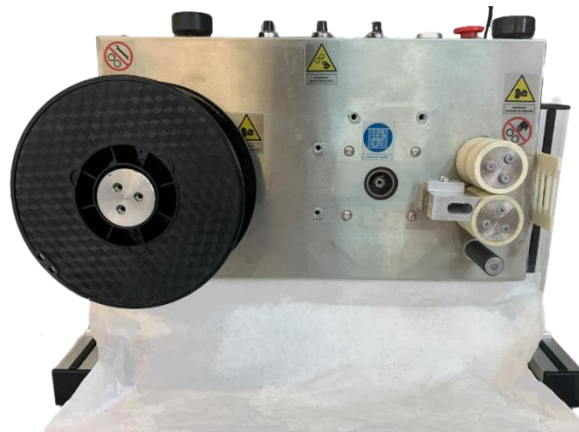


independiente de los rodillos. Dependiendo de la velocidad de giro de la rueda, el tamaño del pellet variará. Si la velocidad es muy alta, el tamaño del pellet será menor. En cambio, si la velocidad de la rueda dentada es baja, el tamaño del pellet será mayor.



*Figura 42. Peletizadora.*

Para la recogida del hilo y el almacenado en bobina se desinstala el sistema de peletizado y se instala una bobina. La bobina irá recogiendo el hilo que sale de los rodillos y enrollándolo para su futuro almacenaje. En la Figura 43 se puede ver el equipo con la configuración para la recogida de hilo.



*Figura 43. Peletizadora transformada en recolectora de hilo.*

Tanto el sistema de peletizado como el sistema de recogida en bobinas son sistemas continuos a la extrusión y que se realizan de manera automática siempre y cuando las velocidades de alimentación y extrusión de la extrusora estén en sintonía con las velocidades de recogida y/o peletización del equipo.

### **3.2.1.6. Prensa neumática**

Para la realización de los ensayos tribológicos punzón sobre disco, uno de los principales ensayos que se van a realizar en este estudio, se necesita una geometría específica en forma de disco. Esta geometría se puede obtener por diferentes métodos, pero se decidió utilizar una prensa neumática, entre otras razones por su facilidad de uso, velocidad de procesado y poca pérdida de material. El equipo utilizado es una prensa neumática modelo *EP16* de la compañía *HITECH EUROPE* (Figura 44).



Figura 44. Prensa neumática EP16.

Este equipo tiene un sistema de refrigeración por agua controlado por válvula eléctrica, permite trabajar a presiones entre 0 y 6 bar y ofrece un rango de temperaturas entre 0 y 300 °C. Los discos son de diferentes diámetros en función del molde que se utilice, siendo posible trabajar con moldes de entre 25 y 40 mm. En nuestro caso se ha utilizado un molde de 40 mm de diámetro. El grosor del disco variará en función de la cantidad de material que se introduzca en la prensa neumática.

### 3.2.1.7. Impresora 3D

Dentro de la fabricación aditiva, la impresión 3D está tomando un gran protagonismo, siendo en la actualidad una de las tecnologías de fabricación más utilizada. Esta tecnología se basa en la superposición de capas y es ideal cuando se trabaja con polímeros, aunque son varios los materiales que se pueden procesar hoy en día mediante impresión 3D.

La impresora 3D que se ha utilizado es una impresora *Creality Ender 3 Pro* (Figura 45) la cual se encuentra en el servicio de apoyo a la investigación tecnológica (SAIT) de la universidad politécnica de Cartagena (UPCT). Fue seleccionada debido a su gran versatilidad para imprimir diferentes tipos de filamentos. Es una impresora FDM (modelo por deposición fundida) *open source*, lo que significa que admite todo tipo de modificaciones.



Figura 45. Impresora Creality Ender 3 Pro.

En la Tabla 8 se presentan las principales especificaciones técnicas de la impresora.

Tabla 8. Especificaciones técnicas de la impresora *Creality Ender 3 Pro*.

Dimensiones de impresión	220x220x250 mm
Diámetro de filamento	1,75 mm
Diámetro de boquilla	0,4 mm
Espesor de capa	0,1 – 0,35 mm
Precisión	±0,1 mm
Temperatura máxima (extrusor)	255 °C
Temperatura máxima de la cama	110 °C
Velocidad máxima de trayecto	180 mm/s

### 3.2.2. Equipos para caracterización y análisis

#### 3.2.2.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX)

Para poder hacer una comparativa de la superficie de las probetas antes y después de ser ensayadas se utilizó el microscopio electrónico de barrido *HITACHI S-3500N* del SAIT de la UPCT (Figura 46).

Este microscopio permite trabajar a presión variable y obtener imágenes en alto vacío. El sistema de vacío está equipado con dos bombas rotatorias y una bomba difusora con control de evacuación. Permite realizar enfoque manual y automático con ajuste fino y grueso, además de rastreo automático del foco. Consta de una cámara infrarroja y un rango de magnificación con más de 60 etapas entre 18 y 300.000 aumentos.

En cuanto a la resolución de imagen, presenta una resolución de al menos 3 nm con electrones secundarios en alto vacío y de al menos 5 nm con electrones retrodispersados en modo de presión variable. Este detector puede trabajar en modo topográfico o composicional. El cañón de electrones que posee es ajustable por pasos con un voltaje acelerador entre 0,5 kV y 30 kV. El filamento de la fuente de electrones es de wolframio, con alineamiento electrónico del cañón y polarización automática.

El sistema de lentes ofrece supresión de histéresis con corriente de sonda ajustable de 1 pA a 1 mA con ajuste automático o manual, motorización de movimientos en ejes x e y, además de corrección de astigmatismo manual y electrónica.

El microscopio tiene instalado un analizador por energías dispersivas de rayos X (EDX) modelo *xFlash 5010*, suministrado por la empresa *Bruker AXS Microanalysis*, con un área activa de 10 mm<sup>2</sup> capaz de registrar 750.000 cuentas por segundo. El software *Espirit Quantax 400* es capaz de proporcionar la composición elemental de la muestra en forma de espectros (histogramas) en los que se pueden identificar elementos individuales, realizar análisis en línea y mapas de distribución de elementos (*mapping*).





Figura 46. Microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N-EDX.

### 3.2.2.2. Equipo de metalizado (*sputter coating*)

Los materiales poliméricos son materiales no conductores, de manera que es necesario modificar la superficie del polímero para que esta sea conductora. Para ello se utiliza un equipo SC7610 de *Quarum Technologies* (Figura 47). Este se encuentra en el SAIT de la UPCT.

Mediante la técnica *sputter coating* se realiza la metalización con una lluvia de partículas de platino (Pt) aplicando un vacío que permite generar una capa homogénea sobre la muestra y que se adapta a su morfología.



Figura 47. Equipo SC7610 de *Quarum Technologies*.

### 3.2.2.3. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

Al emplear nanofases, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión (TEM) de la marca *JEOL* modelo *JEM-2010* (Figura 48) para caracterizar las muestras y estudiar su morfología. Este equipo se encuentra en los servicios técnicos de investigación de la universidad de Alicante.

En el TEM se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de 200 keV. Parte de estos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios, rayos X, etc.

El TEM emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.



Figura 48. Microscopio electrónico de transmisión (TEM) Jeol JEM-2010.

Este equipo alcanza una resolución de 0,25 nm entre puntos y de 0,14 nm entre líneas. Cuenta además con cuatro modos de tensión de aceleración a 100, 120, 160 y 200 kV. El microscopio lleva integrada una cámara de adquisición de imágenes de la marca *Gatan* modelo *Orius SC 600*.

#### 3.2.2.4. Difractómetro de rayos X

Para la caracterización de las muestras modificadas se utilizó un difractómetro de rayos X de la marca *Bruker* modelo *D8 Advance* (Figura 49), ya que permite adquirir información del tamaño y de la forma de las partículas. Este equipo se encuentra en SAIT de la UPCT.

La difracción de rayos X es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales, como polímeros, metales, minerales, plásticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas y semiconductores. La aplicación fundamental es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. Otras aplicaciones son el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de red.



Figura 49. Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance.

El equipo cuenta con un generador de rayos X modelo *Kristalloflex K 760-80F* con potencia de 3 kW, tensión entre 20 y 60 kV y corriente entre 5 y 80 mA, provisto de un tubo de RX con ánodo de cobre. Dispone de la base de datos de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

### 3.2.2.5. Espectrofotómetro infrarrojo (FTIR)

Para estudiar la presencia y distribución de los líquidos iónicos y las nanofases en la matriz polimérica se utilizó un equipo de espectrofotometría infrarroja *Thermo Nicolet 5700* (Figura 50), el cual se encuentra en el SAIT de la UPCT.



Figura 50. Espectrómetro Infrarrojo Thermo Nicolet 5700.

El funcionamiento de este equipo se basa en el principio del interferómetro de Michelson de barrido continuo. Cuando la radiación infrarroja incide sobre una muestra, es capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes de la misma. La absorción de radiación por parte de una muestra es indicativa del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes.

Entre las principales características de este equipo ofrece conducción de espejo móvil gracias a su colchón neumático con una velocidad entre 0,158 y 6,06 cm/s. La resolución es superior a  $0,5\text{ cm}^{-1}$  con una precisión de longitud de onda superior a  $0,01\text{ cm}^{-1}$  y una precisión en ordenadas superior a una desviación del 0,07%. Posee auto alineamiento dinámico continuo asistido por láser, alineamiento automático y bancada óptica monobloque. La fuente infrarroja cerámica trabaja a  $1798\text{ }^{\circ}\text{C}$  en un espectro entre 9600 y

15  $\text{cm}^{-1}$ . El láser de referencia es de helio-neón y opera a 15798  $\text{cm}^{-1}$ . Para la eliminación de la contribución espectral ambiental presenta un generador de gas de purga.

### 3.2.2.6. Espectrómetro Raman

Para determinar la composición estructural y química de las nanofases y los líquidos iónicos así como la distribución de estos en la matriz polimérica se utilizó un espectrómetro Raman *UHTS 300* de la empresa *WITec* (Figura 51).



Figura 51. Equipo Raman UHTS 300 completo.

Este espectrómetro se considera de ultra alto rendimiento (UHTS), o lo que es lo mismo, alta resolución y velocidad. Está diseñado para intensidades de luz extremadamente bajas, presenta una eficiencia de transmisión superior al 70%, rueda automática de redes de difracción formada por 3 rejillas y sistema de preservación de simetría de las bandas. La fuente de luz monocromática instalada es un láser de 532 nm de longitud de onda, color verde y de 30 mW de potencia nominal.

El microscopio integrado en el equipo es el modelo *Access* que dispone de dos lentes de enfoque, de 10 y 100 aumentos y permite tanto el análisis puntual como el mapeo Raman. La luz que va desde la fuente hasta el espectrómetro pasando por el microscopio es transportada por fibra óptica. Esta tecnología ofrece una transmisión sin prácticamente pérdida energética, un rendimiento óptico extremadamente eficiente, una resolución espacial y confocal excelente, alta preservación del plano de polarización de la luz y reducción de perturbaciones térmicas o vibracionales.

Posee una fuente de luz blanca LED *Kobler* y cámara de vídeo. Este microscopio tiene dos filtros, un filtro de corte encargado de eliminar la señal *Rayleigh* y un filtro interferencial que elimina los componentes no deseados generados por el propio laser. El software con el que se puede ver la imagen transmitida por el microscopio, la adquisición de la señal Raman en tiempo real y la manipulación de los espectros es el *control five* de la propia empresa *WITec*. Para la gestión de los archivos se utiliza el software *Project five*, también de *WITec*.

### 3.2.2.7. Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

Para realizar el análisis térmico de las muestras una de las principales técnicas utilizadas es la calorimetría diferencial de barrido. El equipo utilizado es el *DSC 822E* de la empresa *Mettler-Toledo* (Figura 52). El DSC utilizado fue el del SAIT de la UPCT.

Este equipo permite medir la variación en el flujo de calor entre la muestra y la referencia cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Esta técnica cuantitativa permite obtener información de la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético y del calor involucrado en el proceso.

La técnica permite, entre otras aplicaciones, estudiar el curado, las transiciones vítreas, la fusión, el grado de cristalinidad y determinar la capacidad calorífica.



*Figura 52. Calorímetro diferencial de barrido DSC 822E*

El equipo trabaja entre  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  con un error de  $\pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tiene una reproducibilidad térmica inferior a  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , una velocidad de calentamiento de hasta  $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y un tiempo de respuesta inferior a 2,3 segundos. El equipo además posee un robot automuestreador de 34 posiciones y un controlador de gases de purga.

### 3.2.2.8. Termobalanza (TGA)

Otra de las técnicas de análisis térmico más utilizadas es la termogravimetría. Esta técnica está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. El equipo utilizado para este tipo de ensayos es el modelo *TGA/DSC 1HT* de la empresa *Mettler-Toledo* (Figura 53). Este equipo se encuentra en el SAIT de la UPCT.



*Figura 53. Termobalanza TGA/DSC 1HT*

Este equipo es capaz de trabajar entre temperatura ambiente y temperaturas de hasta 1600 °C y tiene una reproducibilidad térmica de  $\pm 0,3$  °C. Permite analizar hasta 1 gramo de muestra, tiene una resolución de peso de 0,1  $\mu\text{g}$  y posee un robot automuestreador de 34 posiciones y un controlador automático de gases de purga.

### **3.2.2.9. Reómetros**

#### **3.2.2.9.1. Reómetro AR-G2 TA Instruments**

Para estudiar las propiedades viscoelásticas del polímero se utilizó el reómetro AR-G2 de la empresa TA Instruments (Figura 54), ya que dispone de un activador para el control de la deformación, un transductor de par de torsión normal y un transductor de fuerza normal para mediciones de esfuerzo normal y esfuerzo en capas independientes. Este equipo se encuentra en el SAIT de la UPCT.



*Figura 54. Reómetro AR-G2*

El equipo trabaja con platos desechables de 25 y 40 mm de diámetro y cuenta con sensores de platos paralelos de 8, 20, 40 y 60 mm de diámetro y sensores cono-plato de 20, 40 y 60 mm de diámetro. Los rangos de trabajo que presenta se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Rangos de trabajo del reómetro AR-G2

	Mínimo	Máximo
Fuerza normal	0,01 N	50 N
Par de fuerzas de cizalla	$10^{-5}$ mN·m	200 mN·m
Par de fuerzas de oscilación	$3 \cdot 10^{-6}$ mN·m	200 mN·m
Velocidad angular en esfuerzo controlado	0 rad/s	300 rad/s
Velocidad angular en deformación controlada	$1,4 \cdot 10^{-9}$ rad/s	300 rad/s
Frecuencia	$7,5 \cdot 10^{-7}$ rad/s	628 rad/s
Temperatura con plato Peltier	-20 °C	200 °C
Temperatura con platos calientes	30 °C	400 °C

### 3.2.2.9.2. Reómetro Anton Paar MCR302

Durante la estancia predoctoral en la *Østfold University College* (Fredrikstad, Noruega) el reómetro utilizado para el estudio reológico de las muestras fue el modelo MCR302 de la casa *Anton Paar* (Figura 55).



Figura 55. Reómetro Anton Paar MCR302.

En la Tabla 10 se muestran sus principales especificaciones técnicas.

Tabla 10. Especificaciones técnicas del reómetro Anton Para MCR302

Torque mínimo (rotación)	1 nN·m
Torque mínimo (oscilación)	0,5 nN·m
Torque máximo	230 nN·m
Velocidad máxima angular	314 rad/s
Rango de frecuencia angular	$10^{-7}$ a 628
Frecuencia máxima	100 Hz
Rango de fuerza normal	-50 a 50 N
Rango de temperatura	-160 a 1000 °C
Rango presión máxima	Hasta 1000 bar



### 3.2.2.10. Medidor del ángulo de contacto

Para determinar la tensión superficial de los líquidos iónicos y estudiar sus interacciones con la superficie del polímero se utilizó un medidor del ángulo de contacto *DSA30B* de la empresa *Krüss* (Figura 56).

El ángulo de contacto es una medida de la capacidad de un líquido para mojar la superficie de un sólido. La forma que toma una gota en una superficie depende de la tensión superficial del líquido y de la naturaleza de la superficie.



Figura 56. Medidor de ángulo de contacto *DSA30B*.

Este equipo alcanza un zoom óptico de hasta 6,5 aumentos gracias a su videocámara que capta hasta 311 imágenes por segundo. Permite medir un ángulo de contacto entre 0 y 180° con una resolución de 0,01° y valores de tensión superficial entre 0,01 y 1000 mN/m con una resolución de 0,01 mN/m.

### 3.2.2.11. Microscopio óptico

Para realizar la observación microscópica se utilizó un microscopio óptico *Olympus BH-2* (Figura 57).



Figura 57. Microscopio óptico *Olympus BH-2*.



El microscopio está equipado con una cámara *Leica MC190HD* que permite obtener micrografías de las muestras.

### 3.2.2.12. Microperfilómetro

Para analizar las huellas de desgaste producidas tras los ensayos tribológicos se recurrió a un microperfilómetro óptico *Talysurf CLI 500* de la empresa *Taylor Hobson* (Figura 58). El equipo lleva instalado el software *Talymap* que permite obtener imágenes topográficas, calcular el daño superficial, la pérdida de volumen y determinar volúmenes, rugosidades, áreas y microalturas. A partir de estos datos determinados con el microperfilómetro se puede calcular la tasa de desgaste.



Figura 58. Microperfilómetro *Talysurf CLI 500*.

Presenta un alcance del foco de 1000  $\mu\text{m}$ , una resolución espacial de 5  $\mu\text{m}$ , una distancia de trabajo de 10 mm y las velocidades de medida pueden variar entre 0,5 y 30 mm/s. En cuanto a la muestra a estudiar, debe tener un peso máximo de 10 kg y unas dimensiones máximas de 50x50x50 mm.

### 3.2.2.13. Espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV)

Se utilizó un espectrofotómetro ultravioleta-visible para observar de qué modo la adición de ciertos líquidos iónicos puede influir en la transparencia del polímero base.

El equipo mide la absorbancia en la región ultravioleta-visible mediante la ley de *Lambert Beer*. Mide la intensidad de la luz que atraviesa una solución de muestra en una cubeta y la compara con la intensidad de la luz antes de atravesar la muestra. Se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas y para la determinación de los componentes de compuestos orgánicos altamente conjugados.

En la Figura 59 se puede ver el equipo utilizado, un *Thermo Scientific Evolution 201*. Este equipo se encuentra en la *Østfold University of Technology* (Fredrikstad, Noruega), centro en donde se realizó la estancia predoctoral.



Figura 59. Ultravioleta-visible Thermo Scientific Evolution 201.

En la Tabla 11 se recogen las especificaciones técnicas de este equipo.

Tabla 11. Especificaciones técnicas del espectrofotómetro ultravioleta-visible Thermo Scientific Evolution 201.

Tipo de detector	Dos fotodiodos de silicio
Rango de longitud de onda	De 190 a 1100 nm
Pantalla fotométrica	-0,3 a 4 A
Velocidad de barrido	1 a 6000 nm/min

### 3.2.3. Equipos empleados en técnicas de ensayo

#### 3.2.3.1. Durómetro

La dureza de las muestras del polímero puro y del polímero modificado se ha determinado según la norma *UNE-EN ISO 868:2003*, utilizando la escala *Shore D (HD)* en el microdurómetro digital de la marca *TIME*, modelo *TH210* que se muestra en la Figura 60.



Figura 60. Microdurómetro digital Time TH210

El durómetro está formado por un penetrador de acero endurecido en forma de tronco-cono con un ángulo de  $26^\circ$  y diámetro de la base 0,157 mm. El cuadrante estará dividido en 100 divisiones, cada una de las cuales representa una profundidad de penetración de 0,0076 mm. Las probetas deben tener un espesor mínimo de 1,5 mm y las medidas se realizan a una distancia mínima de 3 mm de los bordes. La medida se toma de manera instantánea. El

equipo presenta un rango de trabajo de 0 a 100 HD con un error de  $\pm 1$  HD entre los valores 20 y 90. Por debajo de 20 y por encima de 90 el equipo indica que el error de la medida puede ser superior a 1.

### 3.2.3.2. Analizador dinámico-mecánico

Una de las técnicas más utilizadas para analizar el comportamiento viscoelástico de los polímeros es el análisis dinámico-mecánico. Se ha utilizado un analizador dinámico-mecánico DMA *Q800* de la compañía *TA Instruments* (Figura 61). Este equipo permite realizar ensayos oscilatorios dinámicos para determinar la variación del módulo de almacenamiento ( $E'$ ), del módulo de pérdida ( $E''$ ) y del factor de pérdida ( $\tan(\delta)$ ) con la temperatura.



Figura 61. Analizador dinámico-mecánico TA Q800.

El equipo tiene una resolución de fuerza de  $10^{-5}$  N, 1 nm de deformación y  $\pm 0,1$  °C de estabilidad térmica. En la Tabla 12 se presentan los rangos de trabajo del equipo.

Tabla 12. Rangos de trabajo del equipo TA Q800

	Rango de trabajo
Fuerza	$10^{-4}$ – 18 N
Frecuencia	0,01 – 200 Hz
Temperatura	-150 – 600 °C
Velocidad de calentamiento/enfriamiento	0,01 – 20 °C/min

### 3.2.3.3. Tribómetros

Se han realizado ensayos de fricción y desgaste utilizando modos rotacionales y lineales. Las configuraciones utilizadas han sido punzón sobre disco y movimiento lineal oscilatorio.

#### 3.2.3.3.1. Tribómetro para ensayos rotacionales

Para realizar los ensayos rotacionales se utilizó un tribómetro *ISC-200* de la empresa *Implant Sciences* (Figura 62). El equipo cuenta con el software *PC-Stripchart* para la gestión y el tratamiento de los datos.



### 3.3. Procedimientos experimentales

#### 3.3.1. Procesabilidad del PLA puro

La extrusión es una técnica que varía en función del material con el que se trabaje, de manera que antes de preparar los distintos nanocomposites de PLA es necesario estudiar la procesabilidad del polímero puro. Para ello se realiza la calibración del sistema de alimentación del material y un estudio de los perfiles de temperaturas de trabajo. Una vez validados los perfiles de temperaturas se determinan las ventanas de procesabilidad para cada perfil de temperaturas y se identifican las condiciones de la microextrusora para las que el material extruido deja de ser procesable.

##### 3.3.1.1. Calibración del sistema de alimentación de la extrusora

Realizar la calibración del sistema de alimentación es fundamental ya que durante el proceso de extrusión es necesario conseguir un flujo constante de alimentación de material a la extrusora. El sistema de alimentación de la extrusora tiene un motor cuya velocidad se puede ajustar en cada momento. Para la calibración se ha utilizado un tacómetro para comparar las revoluciones por minuto que da el motor con las marcadas en el equipo. El rango de revoluciones por minuto que ofrece el equipo oscila entre 1 y 20. En la Tabla 13 se muestran los valores obtenidos en las mediciones y la relación entre los valores reales y los dados por el equipo. Por debajo de 5 rpm la señal que le llega al motor es tan baja que no se mueve. Por encima de 17 rpm, la velocidad de giro es tan alta que el motor al cabo de unos minutos deja de funcionar por sobrecalentamiento.

Tabla 13. Relación de revoluciones por minuto del motor de alimentación de material.

rpm equipo	rpm reales	$\frac{\text{rpm reales}}{\text{rpm equipo}}$
5	1,2	0,24
6	4,5	0,75
7	6,5	0,93
8	11,75	1,47
9	12,75	1,42
10	15,8	1,58
11	18,6	1,69
12	23	1,92
13	24,9	1,91
14	30,0	2,14
15	33,6	2,24
16	36,6	2,29
17	40,25	2,37

En la Figura 64 se muestra la relación entre las revoluciones marcadas por el equipo y a las que realmente está trabajando el motor.

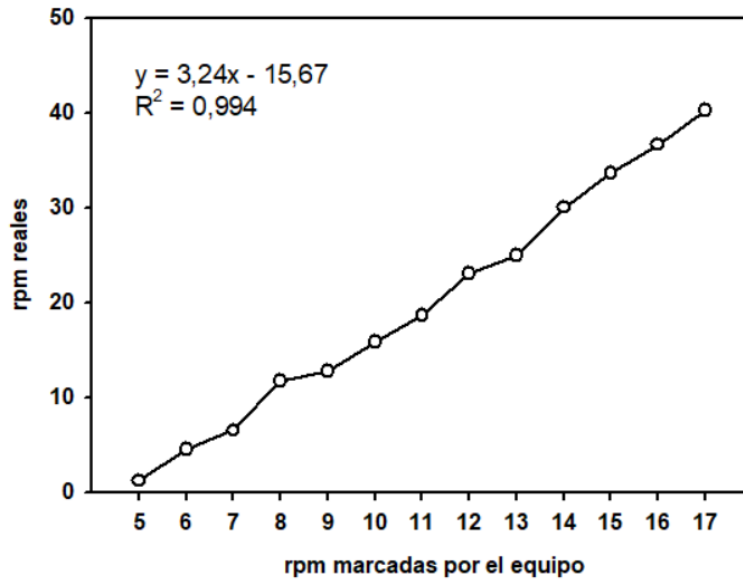


Figura 64. Recta de calibrado del motor viejo.

Teniendo en cuenta las limitaciones que presenta el motor, se decidió sustituir este por uno nuevo con unas características similares. Se realizó el mismo proceso de calibración con el motor nuevo para conocer las revoluciones por minuto reales a las que está trabajando el motor. En la Tabla 14 se muestran los valores obtenidos. Se puede ver que el motor nuevo sí que permite trabajar desde 1 a 20 rpm.

Tabla 14. Relación de revoluciones por minuto del motor de alimentación nuevo.

rpm equipo	rpm reales	$\frac{\text{rpm reales}}{\text{rpm del equipo}}$
1	0,3	0,30
2	1,6	0,80
3	4,1	1,37
4	6,5	1,63
5	9,0	1,80
6	11,6	1,93
7	14,1	2,01
8	16,75	2,09
9	19,3	2,14
10	21,8	2,18
11	24,4	2,22
12	26,75	2,23
13	29,4	2,26
14	32,0	2,29
15	34,0	2,27
16	35,5	2,22
17	37,5	2,21
18	39,75	2,21
19	42,75	2,25
20	45,5	2,28

Las revoluciones que marca el nuevo motor y a las que trabaja realmente el sistema de alimentación, al igual que ocurría con el motor inicial, no coinciden, de manera que para conocer el caudal de alimentación real se deben tener en cuenta las revoluciones reales y no las dadas por el equipo. En la Figura 65 se presenta la relación entre las revoluciones por minuto marcadas por el equipo y las reales a las que está trabajando el motor. Al igual que ocurría con el motor anterior, existe una relación lineal con un  $R^2$  muy próximo a 1.

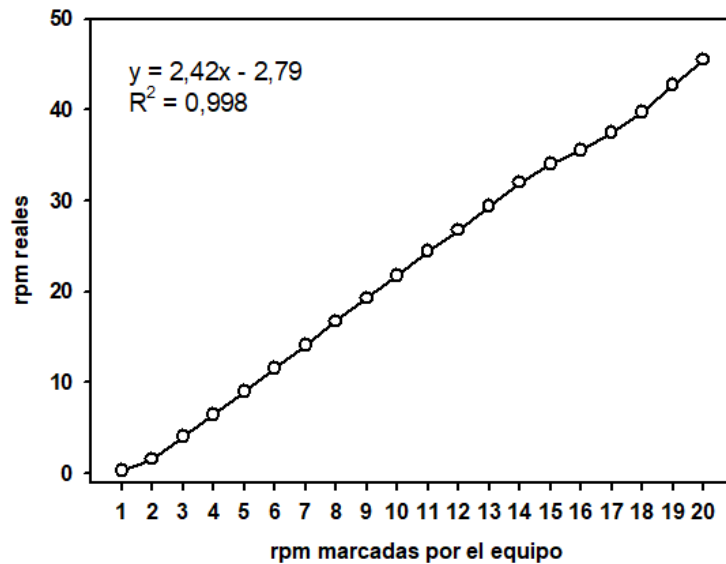


Figura 65. Recta de calibrado del motor nuevo.

Una de las razones por las que la calibración del sistema de alimentación es de vital importancia es debido a que, a la hora de calcular la energía mecánica específica (SME), se tendrá en cuenta el caudal de alimentación y para conocer el caudal real es necesario conocer las revoluciones por minuto reales a las que trabaja el motor del alimentador.

### 3.3.1.2. Calibración del caudal de alimentación

En la extrusión es muy importante conseguir un flujo constante de alimentación de material al extrusora, ya que en función de la cantidad de material que entre a la extrusora, el filamento tendrá unas características u otras. El sistema de alimentación consta de una tolva y de un tornillo sin fin (Figura 66) que proporciona un caudal constante de material a la entrada de la extrusora.

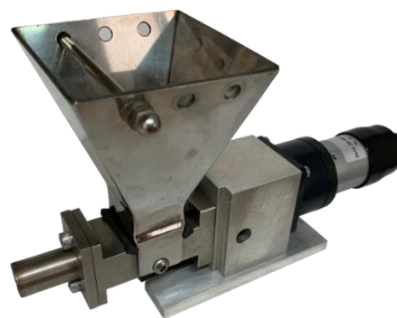


Figura 66. Sistema de alimentación de material a la extrusora.

Como los polímeros se alimentan a la extrusora en forma de polvo, es necesario conocer para cada material el caudal de alimentación proporcionado por el alimentador en función de la velocidad de rotación del tornillo alimentador. Para lograr esto, los pellets se muelen en las mismas condiciones, el material molido se deposita en la tolva del alimentador y se mide el caudal de alimentación (masa de material por unidad de tiempo) proporcionado a la extrusora para las diferentes velocidades de rotación del tornillo alimentador (Figura 67).



Figura 67. Proceso de calibración del caudal de alimentación

Este procedimiento se repite tres veces con tres muestras diferentes de polímero. En la Figura 68 se representa la relación entre el caudal de alimentación que proporciona el alimentador y la velocidad del tornillo.

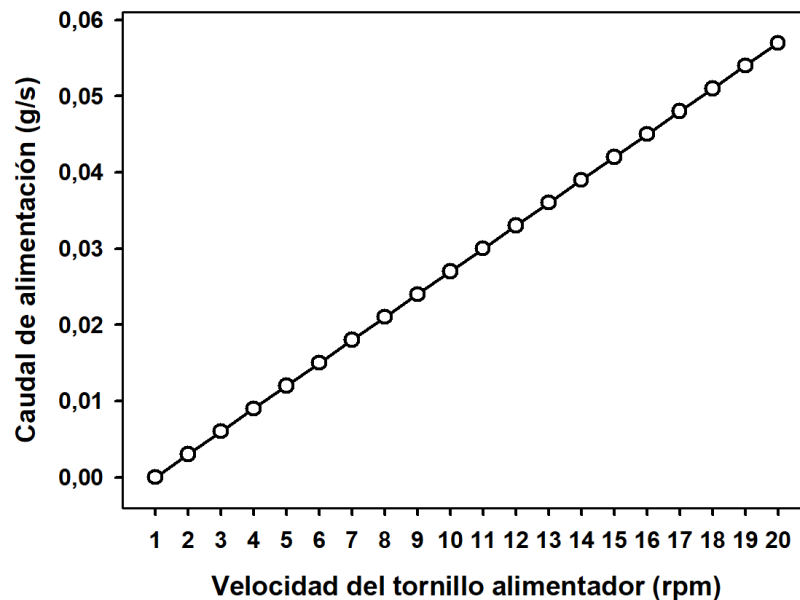


Figura 68. Resultados de la calibración del caudal de alimentación para el PLA.



### 3.3.1.3. Perfiles de temperaturas y ventanas de procesabilidad

A la hora de trabajar con una extrusora una de las variables principales del proceso es la temperatura, ya que de esta dependerá el grado de fluidez del polímero. Un perfil de temperaturas demasiado bajo puede causar que el grado de fluidez del polímero sea muy bajo, de manera que la extrusora tenga que trabajar más para procesar el polímero, llegando incluso a dañarlo. Por el contrario, un perfil de temperaturas demasiado elevado puede degradar térmicamente el polímero afectando negativamente a sus propiedades. Por tanto, el objetivo es encontrar un perfil de temperaturas óptimo en el que la procesabilidad del polímero no presente dificultades, ya que la temperatura afecta a la viscosidad, a su cristalinidad y a sus propiedades mecánicas.

Se ha estudiado la procesabilidad del polímero puro para cinco perfiles de temperaturas distintos, desde un perfil de temperaturas muy bajo, hasta uno muy alto, con el objetivo de evaluar su comportamiento. Con un perfil de temperaturas demasiado bajo el material será muy viscoso y le costará fluir, haciendo que la extrusora trabaje a altas presiones. En estas condiciones el material puede sufrir esfuerzos cortantes tan altos que puede verse dañado. Por el contrario, si el perfil de temperaturas es demasiado alto el material puede fluir demasiado, llegando incluso a degradarse térmicamente. Los cinco perfiles de temperaturas estudiados se muestran en la Tabla 15. Las distintas zonas se han definido en la Figura 39 del apartado 3.2.1.5.2.

Tabla 15. Perfiles de temperaturas estudiados.

	<b>Cabezal</b>	<b>Zona 4</b>	<b>Zona 3</b>	<b>Zona 2</b>	<b>Zona 1</b>
<b>Perfil bajo</b>	150	160	160	140	110
<b>Perfil medio-bajo</b>	175	170	170	150	140
<b>Perfil medio</b>	180	175	165	160	145
<b>Perfil medio-alto</b>	200	190	180	170	160
<b>Perfil alto</b>	210	205	195	185	175

Se observa que en los perfiles alto y medio-alto el polímero fluye demasiado, de manera que se descartan ambos. Se definen dos nuevos, atendiendo al comportamiento observado con los anteriores: Uno bajo, en el cual ya se ha comprobado que el material fluye lo suficiente como para que la presión en la extrusora no sea excesivamente alta y uno alto en el que el polímero no llega a degradarse y su fluidez es buena. Estos dos nuevos perfiles de temperaturas se pueden ver en la Figura 69.

Se evalúa la procesabilidad del PLA puro para estos nuevos perfiles de temperaturas, encontrando las condiciones en las que el material se procesa sin dificultad, teniendo en cuenta las recomendaciones del fabricante del polímero y adaptándolas a las zonas particulares del husillo, de acuerdo con la configuración utilizada. Para ambos perfiles de temperaturas en la zona de alimentación (zona 1) se reduce la temperatura para evitar la fusión del polímero y con ello la formación de tapones en la entrada del material a la extrusora.

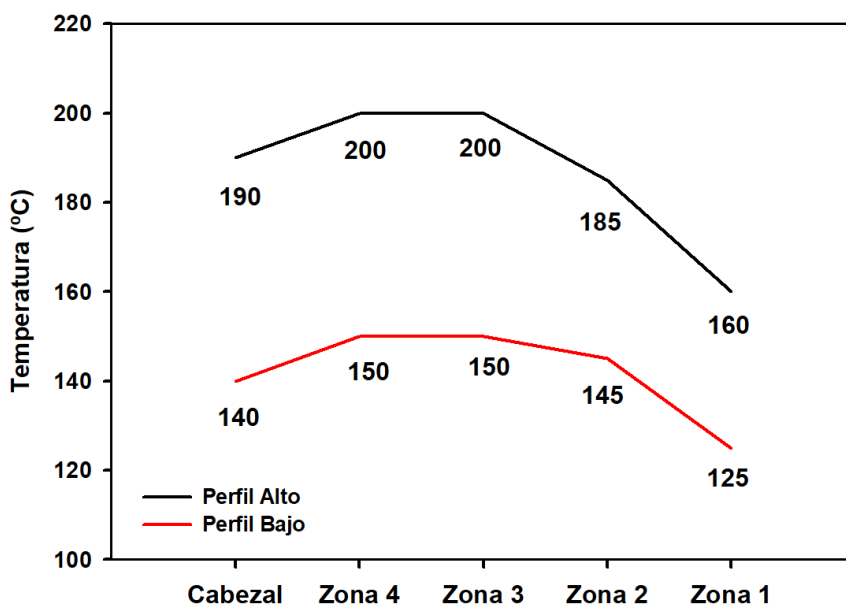


Figura 69. Perfiles de temperaturas seleccionados

Se observa que de los dos nuevos perfiles propuestos, aunque el material se procesa adecuadamente en ambos casos, teniendo en cuenta que el PLA es un polímero que se degrada térmicamente con facilidad, se decide estudiar de forma más exhaustiva el perfil bajo. Se fijaron cuatro velocidades para el tornillo de alimentación (5, 10, 15 y 20 rpm) y cuatro velocidades para el tornillo de extrusión (50, 100, 150 y 200 rpm) y se estudió la procesabilidad del PLA para cada una de las posibles combinaciones entre las diferentes velocidades de alimentación y extrusión con el perfil de temperaturas bajo.

En la Tabla 16 se muestran en verde las condiciones en las que el material se procesa sin dificultad, no sufre grandes contracciones térmicas, la extrusión es fluida y la recogida del filamento es posible. También se muestran en rojo las condiciones en las que la procesabilidad es mala, la contracción térmica es excesiva, el caudal de extrusión es excesivo o insuficiente y la recogida del material genera muchos problemas. Las condiciones de la microextrusora para las que el material presenta una buena procesabilidad se denomina ventana de procesabilidad.

Tabla 16. Procesabilidad del PLA para el perfil de temperaturas bajo

		Velocidad del tornillo de alimentación (rpm)			
		5	20	15	20
Velocidad del tornillo de extrusión (rpm)	50				
	100				
	150				
	200				

### 3.3.1.4. Cálculo de los valores de energía mecánica específica

Durante el proceso de extrusión el polímero se puede degradar térmicamente si el perfil de temperaturas es demasiado alto, aunque esta no es la única degradación que puede sufrir. En el interior de la extrusora convergen una serie de fuerzas de fricción y cizalla debido al contacto del material con la camisa y el doble husillo. Estas fuerzas se reúnen en el término de energía mecánica específica (SME), que es la energía mecánica por unidad de masa que se transfiere al material durante la extrusión. Si la energía es muy elevada puede causar la degradación del material, de ahí que sea importante calcularla y tenerla en cuenta en todo momento.

Los valores de SME (kJ/kg) se determinaron de acuerdo a la ecuación 1 donde N es la velocidad de rotación del tornillo extrusor (rpm),  $\tau$  es el par de torsión (torque) (N·m) y Q es el caudal de alimentación (kg/h) proporcionado por el alimentador.

$$SME \left( \frac{kJ}{kg} \right) = \left( \frac{2 \cdot \pi \cdot N [rpm] \cdot \tau [N \cdot m]}{1000 \cdot 60 \cdot Q (kg/h)} \right) \cdot 3600 \quad (Eq. 1)$$

$$Q (kg/h) = 3,6 \cdot (0,003 \cdot feeder (rpm) - 0,003)$$

Los valores de energía mecánica específica para el PLA con el perfil de temperaturas bajo se pueden encontrar en la Tabla 17. Como se puede observar, independientemente del caudal de alimentación, un aumento de la velocidad de extrusión produce una reducción del par de motor y un aumento de la energía mecánica específica. Por otro lado, manteniendo una velocidad de extrusión constante, si se aumenta el caudal de alimentación se produce un aumento del par de motor y una disminución de la energía mecánica específica.

Tabla 17. Energía mecánica específica para el PLA con el perfil de temperaturas bajo.

Alimentador (rpm)	Caudal		Extrusor	Par	Presión	SME
	(g/s)	(kg/h)	(rpm)	(N·m)	(bar)	(kJ/kg)
5	0,012	0,043	50	2,8	2,4	1221,73
	0,012	0,043	100	2,4	5,0	2094,39
	0,012	0,043	150	2,3	8,2	3010,69
	0,012	0,043	200	2,2	10,8	3839,72
10	0,027	0,097	50	4,0	4,0	775,70
	0,027	0,097	100	3,5	6,0	1357,48
	0,027	0,097	150	3,2	8,8	1861,68
	0,027	0,097	200	2,8	11,5	2171,96
15	0,042	0,151	50	4,2	8,5	523,60
	0,042	0,151	100	4,0	11,5	997,33
	0,042	0,151	150	3,5	15,0	1290,30
	0,042	0,151	200	3,2	18,0	1595,73
20	0,057	0,205	50	4,4	12,0	404,18
	0,057	0,205	100	3,9	15,0	716,50
	0,057	0,205	150	3,5	18,0	964,52
	0,057	0,205	200	3,4	20,5	1249,29

A partir de los valores de energía mecánica específica obtenidos y atendiendo a las condiciones de procesabilidad definidas en la Tabla 16, se determinó la ventana de procesabilidad representando para los distintos caudales de alimentación la variación de la SME con la velocidad del tornillo extrusor (Figura 70). Toda configuración de la microextrusora que se encuentre dentro de la zona sombreada procesará el PLA de forma adecuada.

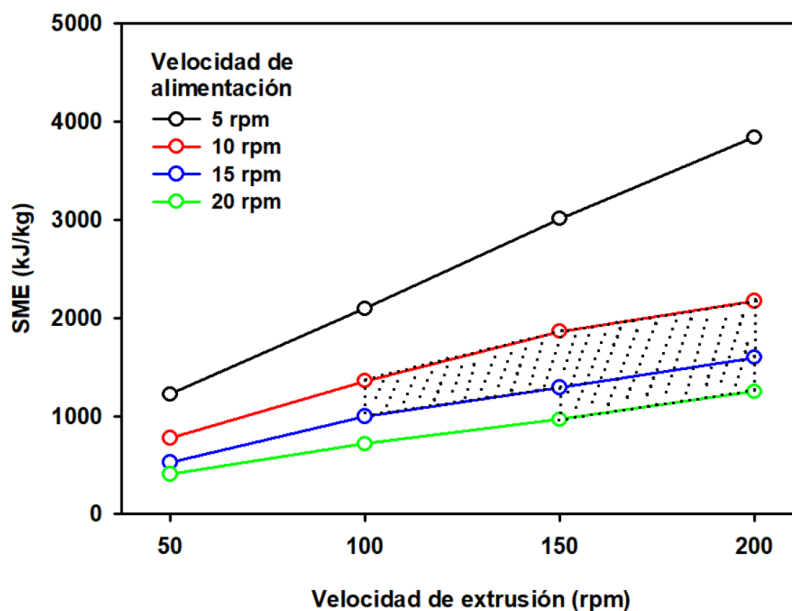


Figura 70. Ventana de procesabilidad en función de la SME.

### 3.3.2. Obtención de los nuevos materiales

#### 3.3.2.1. PLA modificado con el líquido iónico LPI104 y nanopartículas de GO

Se han desarrollado nuevos nanocomposites de PLA RXP 7503 NATURAL reforzados por dispersión de bajos contenidos de óxido de grafeno puro (GO), del líquido iónico aprótico hexafluorofosfato de 1-butil-1-metilpirrolidinio (LPI104) y de la nanofase híbrida GO-LPI104 con el objetivo de ver cómo la incorporación de estos aditivos modifica ciertas propiedades del PLA.

##### 3.3.2.1.1. Modificación de GO con LPI104

Para preparar el óxido de grafeno modificado con el líquido iónico LPI104 no fue necesario el uso de disolventes, ya que el líquido iónico es sólido a temperatura ambiente. Evitando el uso de disolventes el proceso de modificación es más respetuoso con el medio ambiente.

Antes de comenzar con la modificación tanto el GO como el LPI104 se acondicionan en una estufa de vacío a 60 °C durante 24 horas con el objetivo de eliminar la humedad de las muestras. Una vez secas, se pesan por separado, y se mezclan en un mortero de ágata, donde se realiza molienda mecánica durante un intervalo de 10 a 15 minutos. Una vez

transcurridos los 15 minutos la mezcla se introduce de nuevo en una estufa de vacío a 60 °C durante 24 horas para eliminar la humedad que haya podido absorber durante la modificación. En la Figura 71 se puede ver la nanofase híbrida GO-LPI104 una vez finalizado el proceso.



Figura 71. Nanofase híbrida GO-LPI104

### 3.3.2.1.2. Modificación del PLA con las nanopartículas de GO, el líquido iónico LPI104 y la nanofase híbrida GO-LPI104

Una vez preparada la nanofase híbrida, se pasa a modificar el PLA con los diferentes aditivos. Se prepararon nanocomposites de PLA + 5% LPI104 (PLP), PLA + 1% GO (PGO) y PLA + 5% GO-LPI104 (PGL) con el fin de analizar el efecto de los aditivos sobre las propiedades térmicas, dinámico-mecánicas y reológicas del PLA. En la Tabla 18 se presentan los diferentes nanocomposites preparados.

El método de obtención fue mediante mezclado mecánico, ya que todos los aditivos que se van a incorporar se encuentran en estado sólido. Previo al mezclado, tanto el PLA como cada uno de los aditivos se secan a 60 °C durante 24 horas para extraer la humedad. Una vez secos, se pesan las cantidades de aditivo y polímero por separado y se mezclan con ayuda de una varilla de vidrio durante 5 minutos. Estas mezclas preparadas con cada uno de los aditivos se secan a 60 °C durante 24 horas en una estufa de vacío antes de ser procesadas en la microextrusora.

Tabla 18. Muestras PLP, PGO y PGL.

<b>PLP</b>	PLA + LPI104 5%
<b>PGO</b>	PLA + GO 1%
<b>PGL</b>	PLA + GO-LPI104 5%

En la Figura 72 se muestran las distintas mezclas preparadas antes de ser extruidas.

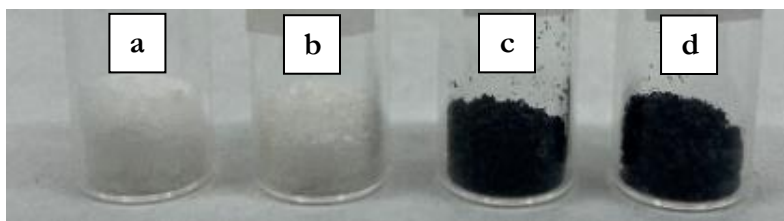


Figura 72. PLA (a), PLP (b), PGO (c) y PGL (d) antes de ser extruidos.

### 3.3.2.1.3. Obtención de los pellets de los materiales PLA, PLP, PGO y PGL

Una vez realizada la modificación del PLA con los diferentes aditivos se procede a la extrusión de las muestras. Se decide extruir y peletizar 400 gramos de cada una de las muestras. Al igual que se hizo antes de realizar la extrusión, todos los materiales se secan durante 48 horas a 60 °C en una estufa de vacío una vez extruidos.

En la Tabla 19 se pueden encontrar las condiciones de extrusión y peletización utilizadas.

Tabla 19. Condiciones de extrusión utilizadas para el PLA puro y el PLA modificado con los distintos aditivos.

Condiciones de extrusión					
Perfil de Temperaturas (°C)	Cabezal	Zona 4	Zona 3	Zona 2	Zona 1
		140	150	150	145
Alimentador (rpm)		Extrusor (rpm)			
10		130			
Condiciones de peletización					
Recogida (rpm)		Corte (rpm)			
90		60			

En la Figura 73 se observan muestras de PLA, PLP, PGO y PGL, de izquierda a derecha, respectivamente, tras el proceso de extrusión y peletización.

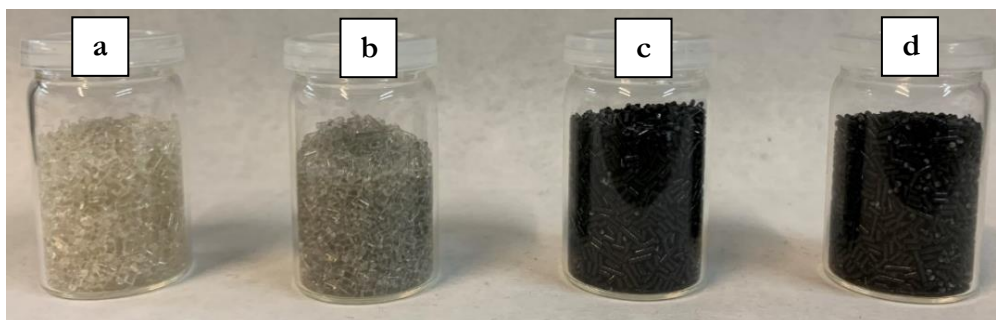


Figura 73. Muestras en forma de pellets de PLA (a), PLP (b), PGO (c) y PGL (d).

Se puede observar que la transparencia varía en función de la presencia de aditivos, perdiendo un poco de transparencia en el caso de la muestra modificada con líquido iónico (PLP) y perdiendo por completo la transparencia en presencia de óxido de grafeno (PGO y PGL).

### 3.3.2.2. PLA modificado con los líquidos iónicos LP106, LP104, L106, L104 y DSa

Se desarrollan cinco nuevos materiales mediante la incorporación de cinco líquidos iónicos, cuatro apróticos y uno prótico (ver el apartado 3.1.3), como aditivos lubricantes en PLA RXP 7503 NATURAL.

### 3.3.2.2.1. Modificación del PLA con los líquidos iónicos LP106, LP104, L106, L104 y DSa

En la Tabla 20 se presenta la nomenclatura de los nuevos materiales preparados con los líquidos iónicos apróticos (LP106, LP104, L106 y L104) y el prótico (DSa).

Tabla 20. Nomenclatura de los nuevos materiales PLP6, PLP4, PL6, PL4 y PDSa

<b>PLP6</b>	PLA + 5% LP106
<b>PLP4</b>	PLA + 5% LP104
<b>PL6</b>	PLA + 5% L106
<b>PL4</b>	PLA + 5% L104
<b>PDSa</b>	PLA + 5% DSa

Se seleccionó un 5% de líquido iónico ya que el objetivo era estudiar el comportamiento tribológico de los nuevos materiales y el único precedente descrito en la literatura era el artículo de Park et al. en el que modifican PLA con dos líquidos iónicos derivados del fosfonio al 5% en peso [91].

Para incorporar los líquidos iónicos a la matriz de PLA se utilizó isopropanol. En un vaso de precipitado se añaden 20 mg de líquido iónico por cada ml de isopropanol [296]. A la mezcla se añade el PLA previamente pulverizado y secado a 60 °C durante 24 horas, en una proporción en peso de 95 g de PLA por cada 5 g de LI. La mezcla se agita mecánicamente y se aplica sonicación durante 15 minutos. Transcurridos estos 15 minutos, se seca en estufa de vacío a 60 °C durante 48 horas con el objetivo de eliminar el isopropanol y la humedad presentes en la mezcla. En la Figura 74 se puede ver un esquema de todo el proceso de incorporación de los líquidos iónicos al PLA.

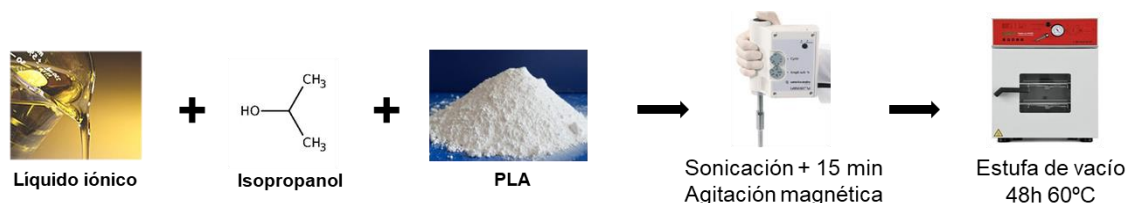


Figura 74. Esquema del método utilizado para la incorporación de los líquidos iónicos al PLA.

En la Figura 75 se observa cada una de las muestras preparadas con los distintos líquidos iónicos. Como se puede observar, el líquido iónico prótico DSa modifica más el color del ácido poliláctico que el resto de los líquidos iónicos apróticos empleados.

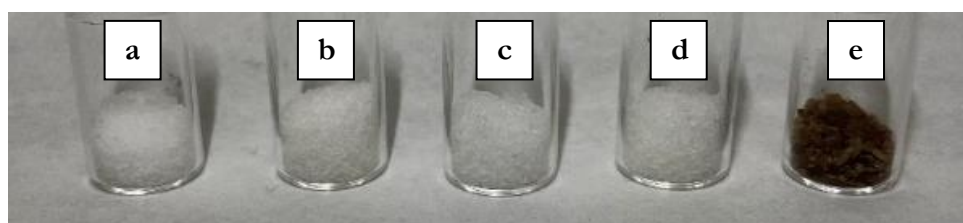


Figura 75. Muestras PLP6 (a), PLP4 (b), PL6 (c), PL4 (d) y PDSa (e) tras ser extruidas.

El cambio de coloración del PDSa, en comparación con el resto de materiales, es debido a que el líquido iónico prótico DSA presenta una coloración anaranjada intensa (Figura 76), a diferencia de los líquidos iónicos apróticos, los cuales son prácticamente incoloros.



*Figura 76. Líquido iónico prótico DSA.*

#### **3.3.2.2.2. Obtención de los pellets de los materiales PLP6, PLP4, PL6, PL4 y PDSa.**

Pese a que los líquidos iónicos aumentan la capacidad de fluir del polímero, en las condiciones definidas en el apartado 3.3.2.1.3 (Tabla 19) los nuevos materiales se extruyen a la perfección.

Una vez extruidos se vuelven a secar los materiales, esta vez en forma de pellets, en una estufa de vacío durante 48 horas a 60 °C para eliminar la humedad absorbida durante la extrusión.

#### **3.3.2.2.3. Obtención de discos mediante moldeo por compresión para los ensayos tribológicos de los materiales PLP6, PLP4, PL6, PL4 y PDSa.**

El moldeo por compresión permite la obtención de probetas con geometría de disco adecuadas para los ensayos tribológicos.

La prensa utilizada se puede ver en la Figura 44 (apartado 3.2.1.6). Para utilizar este equipo, los pellets son demasiado grandes, de manera que se pasa la muestra por un molino ultracentrífugo (Figura 30, apartado 3.2.1.3) a 12000 rpm. Tras la molienda, y antes del moldeo por compresión el material se debe introducir en una estufa de vacío a 60 °C durante al menos 24 horas para eliminar la humedad.

Para cada disco se utilizaron 4 gramos de muestra, 4 bar de presión, una temperatura de 200 °C y un tiempo de 15 minutos. El enfriamiento se hace al aire, evitando la posible contracción térmica del polímero. Estos discos tienen 40 mm de diámetro y 2,5 mm de grosor. En la Figura 77 se puede ver uno de estos discos de PLA obtenido mediante moldeo por compresión.





*Figura 77. Disco de PLA obtenido mediante moldeo por compresión.*

### **3.3.2.3. PLA modificado con DSa y nanopartículas de ZnO**

Se desarrolla un nuevo material a partir de la incorporación ZnO modificado con DSa en PLA RXP 7503 NATURAL.

#### **3.3.2.3.1. Modificación de nanopartículas de ZnO con el líquido iónico DSa**

La modificación de las nanopartículas de ZnO con el líquido iónico DSa (DSZ) se realizó durante la estancia en la Østfold University College (HIØF), en Fredrikstad, Noruega.

Este nanofluido está basado en la dispersión de un 1% en peso de nanopartículas de óxido de zinc en el líquido iónico prótico DSa. Para su preparación se mezclan mecánicamente el líquido iónico DSa y las nanopartículas en un mortero de ágata, durante 10 minutos, y posteriormente se somete a sonicación y agitación magnética, simultáneamente, durante 2 horas.

En la Figura 78 se muestra el nanofluido DSZ transcurridos 3 meses desde su preparación. Como se puede observar, no se observa ningún depósito de nanopartículas, presentando la dispersión preparada alta estabilidad.



*Figura 78. Nanofluido DSZ.*

#### **3.3.2.3.2. Modificación del PLA con el nanofluido DSZ**

Se ha utilizado el nuevo nanofluido DSZ preparado por dispersión de nanopartículas de óxido de zinc en el líquido iónico prótico DSa para su empleo como aditivo lubricante o antidesgaste. Se ha desarrollado un nuevo nanocomposite, PDZ, por dispersión de un 5% en peso del nanofluido DSZ en PLA. Para la preparación del nuevo material PDZ, al igual que se hizo en el apartado anterior, se ha utilizado un agente externo, ya que la cantidad de nanofluido es muy pequeña como para entrar en contacto con todo el PLA. Para esto se sigue el método de modificación descrito en el apartado 3.3.2.2.1. (Figura 74). En la Figura 79 se muestra el nuevo nanocomposite obtenido en forma de polvo.

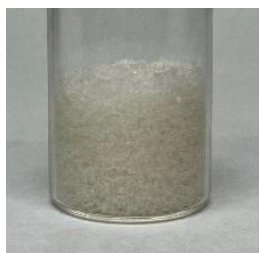


Figura 79. Muestra de PDZ antes de ser extruida.

### **3.3.2.3.3. Obtención de pellets del material PDZ**

Se probaron las condiciones utilizadas en el apartado 3.3.2.1.3 (Tabla 19) y se observó que la incorporación del óxido de zinc no modifica la procesabilidad del polímero, pudiendo extruirse y peletizarse en las mismas condiciones que los materiales anteriores.

### **3.3.2.3.4. Obtención de discos mediante moldeo por compresión para los ensayos tribológicos del material PDZ**

Al igual que en el apartado anterior, y con el objetivo de que sean comparables, se utilizó el mismo proceso de moldeo por compresión para la preparación de las probetas. Todas las condiciones que se siguieron se pueden encontrar en el apartado 3.3.2.2.3.

### **3.3.2.4. PLA modificado con LPI104 para impresión 3D**

Se desarrolla un nuevo material a partir de la incorporación del líquido iónico LPI104 en PLA *Ingeo Biopolymer 2003D*. La razón por la que se cambia de PLA es que el PLA *RXP 7503 NATURAL* está aditivado específicamente para extrusión, dando problemas si se intenta procesar en una impresora 3D (FDM), de manera que se decide cambiar a un PLA con una menor proporción de aditivos.

#### **3.3.2.4.1. Modificación del PLA con el líquido iónico LPI104**

El PLA *Ingeo Biopolymer 2003D* se comercializa en forma de pellets, al contrario del PLA *RXP 7503 NATURAL*, de manera que lo primero que se debe hacer es pasar el PLA por el molino ultracentrífugo (Figura 30, apartado 3.2.1.3). Una vez en forma de polvo, el PLA puede modificarse.

Para la modificación del PLA con el líquido iónico LPI104 se sigue el mismo método utilizado en el apartado 3.3.2.2.1. (Figura 74). Pese a que en el apartado 3.3.2.1.2. no se utilizó disolvente para incorporar el líquido iónico LPI104 aprovechando su carácter sólido, en esta ocasión se decidió utilizar isopropanol como medio de contacto.

#### **3.3.2.4.2. Obtención de filamento mediante extrusión del material PLP**

Al haber cambiado de matriz polimérica, las condiciones de extrusión se deben volver a estudiar, de manera que se estudiaron 4 nuevos perfiles de temperaturas con el objetivo de ver cómo se comporta este nuevo PLA, en comparación con el anterior. El nuevo material

extruido será posteriormente impreso en una impresora 3D (FDM), de manera que el filamento deberá tener un diámetro comprendido entre los 1,6 y 1,8 mm. Por tanto, además de conseguir unas condiciones de extrusión óptimas, debemos asegurarnos de que el filamento que se está obteniendo es apto para impresión 3D. Para estudiar los perfiles de temperaturas se fijaron las condiciones de 10 rpm en el alimentador, 100 rpm en el extrusor y 100 rpm en el recolector. En la Tabla 21 se pueden ver los perfiles de temperaturas propuestos.

*Tabla 21. Perfiles de temperaturas propuestos para la extrusión del PLA Ingeo Biopolymer 2003D.*

<b>Perfil (°C)</b>	<b>Cabezal</b>	<b>Zona 4</b>	<b>Zona 3</b>	<b>Zona 2</b>	<b>Zona 1</b>
1	200	210	210	200	190
2	180	190	190	180	170
3	160	170	170	160	150
4	140	150	150	140	130

Al igual que se hacía con el polímero anterior, se busca reducir la temperatura en la medida de lo posible, en la zona de entrada de material para evitar que se formen aglomerados y en el cabezal para reducir el choque térmico cuando entre en contacto con el baño.

Las propiedades que se evaluaron de cada perfil, al igual que con el PLA anterior, fueron la homogeneidad de la muestra, la facilidad de una producción continua, la fragilidad y en este caso, debido a la posterior impresión 3D, el diámetro y la uniformidad del mismo, siendo de vital importancia que el diámetro del filamento se encuentre entre los valores citados y sea lo más uniforme posible. Cambios bruscos de diámetro pueden ocasionar fallos en la impresión 3D.

El perfil 1, de mayor temperatura, permite una extrusión fluida del polímero, pero a la hora de entrar en contacto con el baño, la contracción térmica es excesiva, formándose codos, y perdiéndose la linealidad del filamento, imposibilitando una producción en continuo. Al aumentar la velocidad de recogida se evita en cierto modo esa contracción térmica, ya que se está tensionando el hilo, lo que provoca que el diámetro final sea menor y el hilo sea más frágil y quebradizo, principalmente por la contracción térmica comentada.

En el caso del perfil 2, se observa una mejoría considerable. El hilo fluye con facilidad, pero al haber reducido la temperatura, la contracción térmica es mucho menor. El hilo presenta mucha menos tensión que con el perfil anterior, un diámetro óptimo y es uniforme, de modo que es apto para impresión 3D.

El perfil 3, al igual que el 2, presenta muy buenos resultados. La extrusión es fluida, la contracción es controlada, así como el diámetro. En principio, teniendo en cuenta el diámetro y la uniformidad del hilo, tanto el perfil 2 como el 3 son aptos para una posterior impresión 3D.

En el perfil 4 no se consiguió una extrusión fluida. El perfil de temperaturas es tan bajo que el polímero no fluye con facilidad, de manera que la presión interna en la cámara es tan alta que salta el servo de seguridad de la extrusora. La extrusión del nuevo PLA con este perfil de temperaturas es inviable.

En base a los resultados obtenidos, se plantean tres nuevos perfiles de temperaturas intermedios entre los perfiles 2 y 3, que han sido los que han permitido una mejor extrusión. En la Tabla 22 se presentan los nuevos perfiles de extrusión propuestos.

Tabla 22. Nuevos perfiles de extrusión propuestos.

Perfil	Cabezal	Zona 4	Zona 3	Zona 2	Zona 1
5	175	185	185	175	170
6	170	180	180	170	165
7	165	175	175	165	160

Con estos perfiles de extrusión se varían las velocidades de alimentación, extrusión y recogida, con el objetivo de obtener la mejor calidad de extrusión posible. La velocidad del alimentador se aumenta a 15 rpm para obtener un mayor caudal de alimentación y con esto, un mayor diámetro de filamento, ya que con la velocidad de alimentación anterior, el diámetro era algo fino. Con el mismo objetivo de alcanzar un diámetro próximo a 1,75 mm se reduce a 90 rpm la velocidad de extrusión. La velocidad de recogida se mantiene en torno a 100 rpm. Finalmente se decide trabajar con el perfil 6.

En la Tabla 23 se recogen las condiciones de extrusión utilizadas para el PLA *Ingeo Biopolymer 2003D*. La fluidez del material es óptima, la contracción térmica está completamente controlada, la recogida se puede hacer fácilmente y de forma completamente continua y el diámetro del filamento está en torno a 1,70 mm, un buen diámetro para impresión 3D.

Tabla 23. Condiciones de extrusión y recogida utilizadas para el PLA *Ingeo Biopolymer 2003D*.

Condiciones de extrusión					
Perfil de Temperaturas (°C)	Cabezal	Zona 4	Zona 3	Zona 2	Zona 1
		170	175	185	185
Alimentador (rpm)			Extrusor (rpm)		
10			90		
Condiciones de recogida					
Recogida (rpm)			100		

Con la incorporación del líquido iónico LPI104 en el PLA *Ingeo Biopolymer* las condiciones de extrusión varían notablemente, siendo necesario realizar un estudio de la procesabilidad de este nuevo material (PLP).

En primer lugar, se observa un aumento sustancial en la fluidez, de manera que se decide reducir el perfil de temperaturas y utilizar el perfil 7 (Tabla 22). Con este perfil se modifican el resto de condiciones de extrusión hasta obtener un filamento en torno a 1,7 mm de diámetro, con una extrusión fluida, una recogida del hilo cómoda, y sin gran contracción térmica. En la Tabla 24 se muestran las condiciones de extrusión utilizadas para el nuevo material.

Tabla 24. Condiciones de extrusión y recogida utilizadas para el PLA Ingeo Biopolymer 2003D modificado con el líquido iónico LPI104.

Condiciones de extrusión					
Perfil de Temperaturas (°C)	Cabezal	Zona 4	Zona 3	Zona 2	Zona 1
		160	165	175	175
Alimentador (rpm)			Extrusor (rpm)		
17			85		
Condiciones de recogida					
Recogida (rpm)			115		

Tanto el PLA *Ingeo Biopolymer*, como el modificado con el líquido iónico LPI104 (PLP) se extruyen y recogen en forma de filamento para su futura impresión 3D.

### 3.3.2.4.3. Obtención de probetas mediante impresión 3D (FDM) para los ensayos tribológicos de los materiales PLA y PLP

La impresión 3D se realizó en una impresora *Creality Ender 3 Pro* la cual se puede ver en la Figura 45 y cuyas características principales se encuentran en la Tabla 8. En la Tabla 25 se reúnen las condiciones de impresión utilizadas para la obtención de las probetas a ensayar.

Tabla 25. Condiciones de impresión 3D.

Díámetro de la boquilla	0,4 mm
Altura de capa	0,18 mm
Perímetros (contornos)	2
Número de capas superiores	3
Número de capas inferiores	3
Trazado de las capas	Rectilíneo
Relleno interno	Cicloide
Porcentaje de relleno	30%
Velocidad de impresión	40 mm/s
Temperatura de impresión	220 °C
Temperatura de la cama caliente	60 °C

En la Figura 80 se muestra una probeta impresa en 3D de 110 mm de largo, 20 mm de ancho, y 8 mm de espesor. Se decidió utilizar esta geometría ya que permite realizar ensayos en función de la dirección de impresión.



Figura 80. Probeta impresa en 3D de PLA puro.

### **3.3.3. Caracterización de las nanofases utilizadas y de las muestras extruidas**

Tanto las nanofases utilizadas como los diferentes nanocomposites extruidos deben ser caracterizados con el objetivo de comparar sus propiedades con las del polímero puro.

#### **3.3.5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Para estudiar la morfología de las superficies de las muestras preparadas se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido (apartado 3.2.2.1). Este tipo de microscopio genera imágenes topográficas a través de un haz de electrones que son atraídos por un detector tras ser reflejados por la superficie del material estudiado.

Para la observación de muestras no conductoras se debe realizar un tratamiento previo a la observación al microscopio, ya que sin este tratamiento los electrones no serían reflejados por el polímero. Mediante la técnica *sputter coating* se genera una fina capa sobre la superficie del polímero (apartado 3.2.2.2). Esta fina capa permite que los electrones sean reflejados generando una imagen topográfica de la superficie.

Una de las ventajas que tiene esta técnica es que el análisis que se realiza es puntual, de manera que se pueden observar muestras con diversos tamaños y formas, permitiendo una gran profundidad de campo. El hecho de que el análisis sea puntual ofrece además la posibilidad de poder observar la distribución de la nanofase, haciendo diferentes ensayos puntuales en diferentes lugares de la probeta, observando en cada uno de ellos la composición del material.

Una de las problemáticas que presenta este tipo de microscopio es que el haz de electrones es tan potente que daña las muestras orgánicas si incide sobre estas mucho tiempo, cosa que ocurre con el PLA, el cual queda dañado tras la observación al microscopio electrónico de barrido.

#### **3.3.5.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

A la hora de caracterizar muestras que contienen nanofases, el microscopio electrónico de transmisión es de gran utilidad tanto para el análisis morfológico, como para el análisis atómico y molecular (apartado 3.2.2.3). Esta técnica se basa en hacer pasar un haz de electrones a través de la muestra a estudiar. Estos electrones pueden seguir su camino o ser desviados, en función de si han interactuado o no con algún átomo. Su desviación puede ser inelástica, si interactúa con el núcleo del átomo, produciéndose una reducción en la velocidad del electrón a causa de la colisión, o elástica, si la interacción tiene lugar con un orbital, produciéndose como consecuencia la difracción. La imagen que resulta está formada por los electrones no desviados y los desviados elásticamente, ya que los electrones que se desvían inelásticamente lo único que generan es ruido.

La preparación de las muestras en esta técnica es crucial ya que, a mayor grosor, mayor número de electrones dispersados habrá. La imagen será mejor cuanto más fina sea la muestra, de ahí que normalmente se trabaje con muestras hiperfinas (entre 5 y 100 nm).

Para las muestras en polvo de óxido de grafeno basta con dispersarlas en etanol con la ayuda de ultrasonidos ya que la dispersión puede observarse directamente al microscopio.

Al igual que ocurre con el microscopio electrónico de barrido (SEM), en el TEM las muestras se dañan al ser observadas, produciéndose cambios en su estructura cristalina, ya que el haz de electrones choca con las interacciones moleculares y los propios enlaces.

### 3.3.5.3. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos es una técnica de elevada importancia cuando se habla de sólidos cristalinos, ya que nos da información de la estructura cristalina, el tamaño de los cristales y la composición química del elemento a estudiar. Haciendo una comparativa entre el material base y el material modificado, la difracción de rayos X nos dará información sobre si se ha visto modificada o no la composición química del polímero o si la estructura cristalina ha cambiado. Es una técnica muy utilizada para la identificación de sustancias desconocidas.

Este tipo de análisis se fundamenta en la desviación que sufren los rayos X emitidos por el equipo al interactuar con el material estudiado. El difractómetro de rayos X calienta a elevadas temperaturas un filamento al pasar por él una corriente eléctrica de elevada intensidad que produce un bombardeo de electrones. Estos electrones, al incidir sobre un ánodo metálico producen una pequeña cantidad de rayos X. Cuanto mayor sea la diferencia de potencial entre el filamento y el ánodo más acelerados estarán los electrones emitidos.

Son estos rayos X los que atraviesan la muestra y en función de la variación de la dirección de estos, el equipo generará un difractograma. Los equipos actuales comparan automáticamente el difractograma generado con la base de datos ICDD (International Center for Diffraction Data). En la Figura 81 se muestra un esquema del funcionamiento de un difractómetro de rayos x.

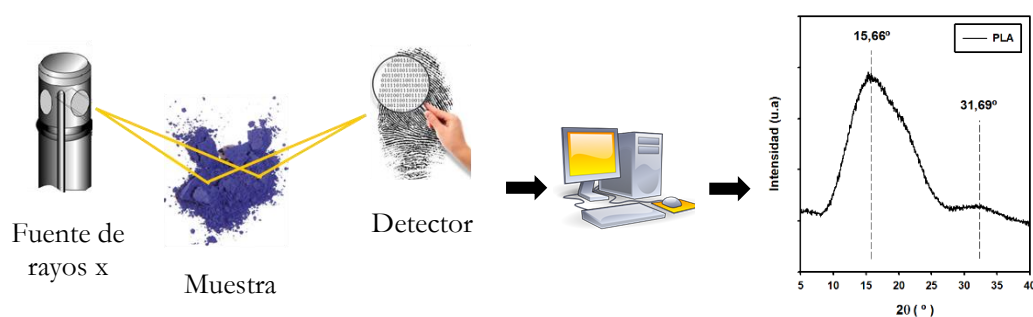


Figura 81. Esquema del funcionamiento de un difractómetro de rayos X.

Al analizar un sólido cristalino, nos centramos en su red cristalina, formada por distintas familias de planos que se extiende a través de los átomos que la conforman. Estos planos se pueden identificar gracias a los índices de Miller (h, k, l). El espacio entre estos planos se denomina  $d_{hkl}$  y se puede calcular mediante la ley de Bragg (ecuación 2), donde n es el número de orden,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $\theta$  es la mitad del ángulo que forma el haz incidente y el difractado.

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{Eq. 2})$$

El equipo que se utilizó fue un difractor de rayos X Bruker D8 Advance (apartado 3.2.2.4). La radiación K $\alpha$  utilizada fue de Cu ( $\lambda=0,154$  nm). Los ángulos de análisis del  $2\theta$  fueron de 5 a 40°, utilizando intervalos de paso de 0,05°, produciendo un giro de la muestra de 30 rpm y a 1 segundo por paso.

### 3.3.5.4. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es un método nacido de la unión entre la espectroscopía infrarroja con la microscopía óptica que permite registrar espectros infrarrojos (apartado 3.2.2.5). Se basa en el hecho de que la mayoría de las moléculas absorben la luz en el rango del infrarrojo del espectro electromagnético y esta energía se convierte en vibración molecular. Esta absorción varía en función de los enlaces que unen los átomos en la molécula.

La técnica se utiliza en la caracterización mediante la búsqueda de los grupos funcionales presentes en la muestra mediante la reflexión de las bandas de dichos grupos. Los grupos funcionales dan lugar a bandas características tanto en términos de intensidad como de posición (frecuencia). De esta manera, observando el espectro resultante y conociendo las posiciones típicas y la intensidad de los grupos funcionales, se puede conocer los grupos funcionales que hay presentes en la muestra. En la Figura 82 se puede ver un esquema del funcionamiento de un espectrofotómetro de luz infrarroja.

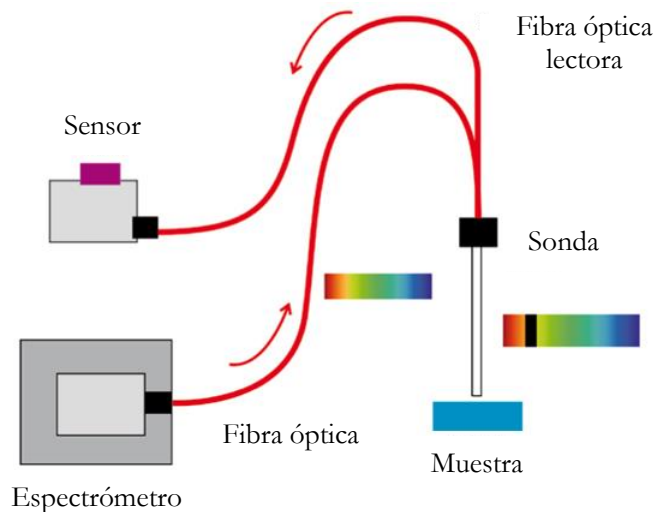


Figura 82. Esquema del funcionamiento de un espectrofotómetro infrarrojo.

Es de gran utilidad cuando se trabaja con materiales modificados, ya que se puede comparar el espectro de reflexión del material base con el espectro del material modificado y comprobar si ha habido o no modificación.

### 3.3.5.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica utilizada para estudiar modos de vibración de baja frecuencia. Es una técnica muy potente dentro de los ensayos no destructivos para



caracterizar materiales carbonosos. Se proyecta la muestra con un láser de luz, el cual es recogido en una lente y enviado a un monocromador. Este laser interactúa con los fonones de la muestra provocando que los fotones del láser se desplacen hacia arriba o hacia abajo, lo que se denomina dispersión elástica de Rayleigh. Este desplazamiento energético de los fotones es captado por el equipo, que filtra las longitudes de onda cercanas a la línea del láser, recogiendo la luz dispersada sobre un detector, dando información sobre los modos vibracionales del sistema.

La espectroscopía Raman nos da información sobre el estado vibracional del sistema, de manera que uno de los usos principales es conocer los enlaces químicos de la muestra, ofreciendo información cualitativa y cuantitativa del material. Es una técnica típicamente utilizada en la caracterización de materiales, en especial para materiales carbonosos, de manera que a la hora de analizar compuestos modificados con grafeno o sus derivados, como es el óxido de grafeno, nos será de elevada utilidad, a la vez que nos permite conocer el estado de las estructuras cristalinas y si estas están ordenadas o desordenadas.

El equipo Raman utilizado es un *UHTS 300* de la empresa *WITec* (apartado 3.2.2.6). Al proporcionar un espectro típico para cada compuesto, no solo sirve para identificar los compuestos que se van a utilizar por separado, sino que al examinar las mezclas de diferentes compuestos se pueden buscar si los picos típicos de ambas aparecen en el espectro de la mezcla, dándonos información, tanto de los componentes como de la distribución de estos.

### **3.3.5.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica termoanalítica en la que se evalúa el efecto de la temperatura sobre la variación de la capacidad calorífica. Si se conocen perfectamente las propiedades caloríficas de la muestra referencia de un material, se obtiene información de las propiedades de la muestra estudiada.

El principio básico del DSC es que cuando la muestra a analizar sufra una transición de fase necesitará más o menos calor (exotérmica o endotérmica) que la muestra de referencia. Esta diferencia de flujo calorífico (una curva DSC normalmente muestra el flujo calorífico frente a la temperatura o el tiempo) es el que nos mostrará los cambios de fase, ya sean bruscos, como un cambio sólido-líquido o una cristalización, o más sutiles, como una transición vítrea.

En las curvas DSC además de ver flujos caloríficos (transiciones) que se representarán como picos, positivos o negativos en función de si el cambio ha sido exotérmico o endotérmico, si se integran estos picos se obtiene la entalpía de dicha transición.

Esta técnica es utilizada en caracterización de muestras ya que proporciona, entre otra información, las temperaturas de fusión ( $T_m$ ), cristalización ( $T_c$ ) y de transición vítrea ( $T_g$ ).

El equipo utilizado fue un *DSC 822E* de la compañía *Mettler Toledo* (apartado 3.2.2.7). Los ensayos se realizaron en atmosfera inerte de  $N_2$ , con una velocidad de alimentación de 50 ml/min. El programa consta de un total de cinco etapas: calentamiento de 0 a 200 °C a 10 °C/min, mantenimiento a 200 °C durante 5 min, enfriamiento de 200 a 0 °C a 10 °C/min,

mantenimiento a 0 °C durante 5 minutos y finalmente calentamiento de 0 a 200 °C a 10 °C/min.

Entre toda la información que aporta la calorimetría diferencial de barrido, se puede encontrar:

- Temperatura de cristalización ( $T_c$ ). La temperatura aumenta lo suficiente como para que las moléculas del sólido tengan suficiente libertad como para adoptar una estructura cristalina. Es un proceso exotérmico. La temperatura que se suele utilizar cuando se refiere a la temperatura de cristalización es la temperatura a la que comienza la cristalización, la cual se denomina *onset*.
- Temperatura de fusión ( $T_m$ ). La temperatura aumenta por encima de la temperatura de cristalización, produciéndose una reacción endotérmica.
- Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Es un punto intermedio entre el estado sólido/vítreo y el estado blando/fundido del material. A esta temperatura disminuyen su densidad, dureza y rigidez. También su porcentaje de elongación disminuye de forma drástica. Es de vital importancia en polímeros ya que determina la temperatura de procesado.
- Calor específico ( $H_c$ ). La cantidad de calor que hay que suministrar a la unidad de masa de una sustancia para elevar su temperatura en una unidad.

Un aspecto interesante para estudiar es comprobar si el comportamiento de cristalización y fusión del PLA varía en función de la presencia de la nanofase.

### 3.3.5.7. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es un método de análisis térmico en el que se registra la pérdida de peso de la muestra con el aumento de la temperatura en una atmósfera determinada. La termogravimetría proporciona información sobre fenómenos físico (transiciones de fase, absorción, adsorción y desorción) y químicos (reacciones químicas, descomposición química y reacciones de gas-sólido como oxidación o reducción).

Un termograma típico de TGA muestra las etapas de pérdida de masa relacionados con la pérdida de componentes volátiles (humedad, solventes, monómeros), descomposición del polímero, combustión de negro de carbón y residuos finales (ceniza y cargas). El método nos permite sacar conclusiones sobre componentes individuales a través de la descomposición del material de estudio.

El equipo utilizado es una termobalanza *TGA/DSC 1HT* de la compañía *Mettler Toledo* (apartado 3.3.3.8). El equipo permite trabajar en atmósfera inerte ( $N_2$ ) u oxidante ( $O_2$ ). En nuestro caso se trabajó en atmósfera inerte de nitrógeno 50 ml/min, en régimen dinámico de 10 °C/min, partiendo de temperatura ambiente hasta 800 °C.

Entre la información que ofrece el TGA, se puede determinar la temperatura de inicio de degradación, siendo esta la temperatura a la cual empieza a perder masa (en nuestro caso se considera a partir del 5% del peso total de la muestra), la temperatura de degradación ( $T_d$ ),

que es la temperatura que se corresponde con la pérdida del 50% del peso total de la muestra y el porcentaje de humedad presente en la misma.

### 3.3.6. Estudio de la huella de desgaste

Una vez realizados los ensayos tribológicos, se realiza un estudio topográfico superficial de las huellas de desgaste con el microperfilómetro *Talysurf CLI 500* (apartado 3.2.2.12, Figura 58).

El microperfilómetro permite obtener información acerca de la huella causada durante el ensayo, de la pérdida de material, del volumen de daño superficial, o de la rugosidad dentro y fuera de la huella. Con la información que brinda el equipo y las condiciones de ensayo se puede calcular el factor de desgaste, parámetro de gran importancia en ensayos tribológicos.

En el caso de ensayos punzón sobre disco, el factor de desgaste se obtiene dividiendo el volumen de desgaste entre la carga aplicada en el ensayo y la distancia total del ensayo (ecuación 3).

Según la norma ASTM G99-05 en un ensayo punzón sobre disco, el volumen de desgaste se calcula a partir de la diferencia de volúmenes  $[V_1 - (V_2 + V_3)]$ , entre el material eliminado ( $V_1$ ) y el material deformado plásticamente acumulado sobre los bordes de la huella ( $V_2 + V_3$ ) (Figura 83).

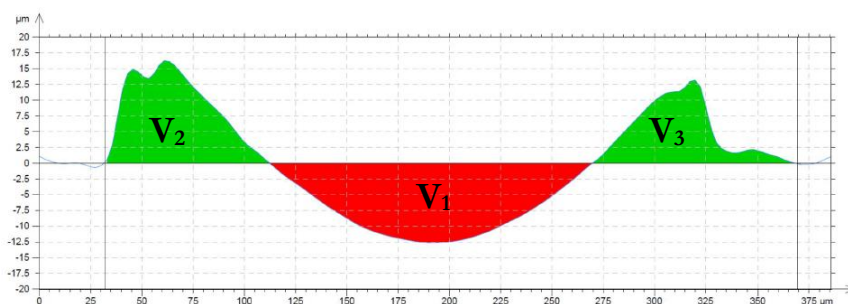


Figura 83. Esquema de volúmenes para el estudio de la huella de desgaste

Para calcular el factor de desgaste de los ensayos punzón sobre disco realizados se aplicó una carga de 0,5 Newtons y una distancia total del ensayo de 500 metros.

$$\text{Factor de desgaste (mm}^3/\text{N}\cdot\text{m)} = \frac{\text{Volumen de desgaste (mm}^3\text{)}}{\text{Carga (N)} \cdot \text{distancia total del ensayo (m)}} \quad (\text{Eq. 3})$$

En el caso de los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio, en lugar de trabajar con volúmenes, se trabaja con áreas. Según la norma ASTM G133-05 para un ensayo de deslizamiento lineal oscilatorio, el volumen de desgaste se calcula a partir de la diferencia de áreas, o lo que es lo mismo, la pérdida de material  $[A_1 - (A_2 + A_3)]$ , multiplicando esta por la longitud del ensayo, que en este caso son 5 mm. En Figura 84 se puede observar un esquema de las diferentes áreas en una huella de desgaste.  $A_2$  y  $A_3$  se refieren al área de

material que se ha depositado por encima del nivel medio de la superficie, y  $A_1$  al área de material que se ha eliminado por debajo del nivel medio de la superficie.

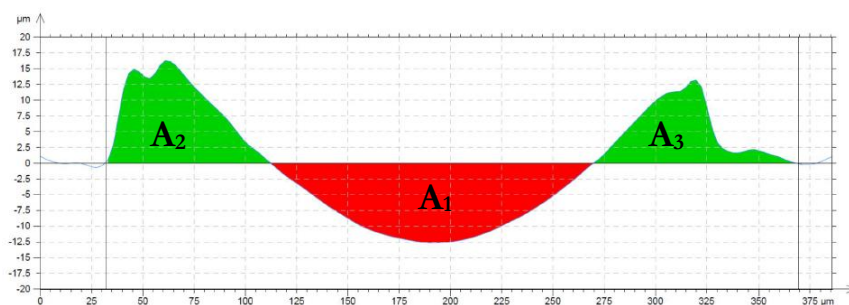


Figura 84. Esquema de áreas para el estudio de la huella de desgaste

De esta manera, para calcular el factor de desgaste, una vez calculado el volumen de desgaste, se ha utilizado, al igual que en el ensayo punzón sobre disco, la misma ecuación, dividiendo este volumen de desgaste por la carga aplicada, que son 5 Newtons, y la distancia total del ensayo, que en el caso de los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio son 88,2 m.

### 3.3.7. Moldeo por compresión de las muestras

La forma en la que se presente el material será decisiva a la hora de realizar determinados ensayos, de manera que no siempre basta con un pellet o el material en forma de filamento para ser ensayado. Ciertos ensayos como los tribológicos requieren de una superficie que ensayar y en el caso del ensayo punzón sobre disco de una geometría en concreto, de manera que hay que recurrir a un proceso posterior a la extrusión, que en este caso es el moldeo por compresión.

La prensa utilizada es una prensa neumática modelo *EP16* de la compañía *HITEC EUROPE* (apartado 3.2.1.6, Figura 44).

Las condiciones de moldeo por compresión utilizadas para la obtención de los discos a partir de los nuevos materiales se pueden encontrar en el apartado 3.3.2.2.3.

### 3.3.8. Técnicas de ensayo

Una vez procesadas y caracterizadas las muestras se realizó una serie de ensayos con el objetivo de estudiar ciertas propiedades de las muestras y ver como se han visto modificadas al modificar el material.

#### 3.3.8.1. Ensayos de dureza

Una de las razones por las que se realizaron ensayos de dureza es debido a que la dureza es una propiedad muy interesante en los polímeros, presentando durezas similares a las de metales como el aluminio, pero mucho más fáciles de moldear y mecanizar.

El equipo que se utilizó para medir la dureza de los nanocomposites una vez procesados fue un microdurómetro digital *TH210* utilizando la escala *shore D (HD)* (apartado 3.2.3.1).

Una de las ventajas que presentan este tipo de equipos es la facilidad de ensayo, ya que basta con colocar el indentador, conectar el equipo y comenzar a realizar indentaciones sobre la muestra, apareciendo en la pantalla la dureza obtenida (siempre entre 0 y 100 HD). Si los valores de dureza del material que está analizando esta fuera de estos valores se deberá recurrir a otra escala de dureza.

### **3.3.8.2. Ensayos viscoelásticos**

Entre las diferentes características que presentan los polímeros, una que los hace especialmente interesantes es su viscoelasticidad, exhibiendo propiedades tanto viscosas como elásticas, en función de las condiciones en las que se encuentre. Los materiales viscosos resisten el cizallamiento y la tensión, deformándose de manera lineal con el tiempo, permaneciendo la deformación del material, aunque la tensión desaparezca. Los materiales elásticos, por el contrario, presentan una respuesta inmediata a la tensión, volviendo a su estado inicial en caso de que esa tensión cese. De este modo, partiendo del hecho de que en función de las condiciones en las que se encuentre el polímero se comportará de un modo u otro, no solo habrá que estudiar sus propiedades, sino la relación entre estas y las condiciones en las que se encuentra.

#### **3.3.8.2.1. Ensayos reológicos**

La reología es la ciencia que estudia la relación entre la deformación y el esfuerzo de un material capaz de fluir en unas determinadas condiciones. Los estudios reológicos son especialmente interesantes para observar las propiedades viscoelásticas que tiene un determinado material en unas condiciones determinadas. Existen diferentes tipos de reómetros en función del tipo de muestra que se quiera estudiar y las condiciones del ensayo. Se utilizaron dos reómetros, de características muy parecidas, ambos de tipo rotacional, el *AR-G2* de la empresa *TA Instruments* y el *MCR302* de la empresa *Anton Para* (apartado 3.2.2.9).

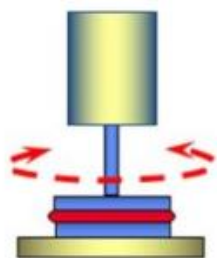
Para el estudio reológico de los nanocomposites se utilizó la configuración de platos paralelos, mientras que para el estudio de los líquidos iónicos y nanofases se utilizó la configuración plato-cono de 1 grado.

Con un reómetro rotacional se pueden realizar varios tipos de ensayos, pero para el estudio que se va a realizar los más importantes son dos, de flujo continuo, en los que se reproduce el comportamiento del material sometido a un esfuerzo de cizalla a través de fuerzas cortantes paralelas al plano de deformación del material y dinámicos, en los que se reproduce la respuesta viscoelástica al aplicarse un barrido de frecuencias de deformación.

En el caso que aquí se trata, es de elevado interés hacer un estudio reológico de la muestra, no solo para conocer las propiedades viscoelásticas de la matriz polimérica, sino para observar cómo la adición de nanofases puede modificar estas propiedades.

Para estudiar las propiedades viscoelásticas se aplica una tensión de cizalla sobre el material. Esta tensión de cizalla se genera debido a las fuerzas cortantes paralelas al plano de deformación del material al girar el plato superior y mantenerse quieto el plato inferior. En

la Figura 85 se puede observar la configuración descrita anteriormente de plato superior en movimiento y plato inferior estático.



*Figura 85. Reómetro rotacional en ensayo oscilatorio*

Para realizar los ensayos de frecuencia uno de los parámetros clave que se deben conocer es la amplitud máxima de giro del plato a partir de la cual el material pasará de sufrir una deformación elástica a una deformación plástica, o lo que es lo mismo, la estructura interna del polímero, en nuestro caso, habrá cedido, las moléculas que conforman el polímero se desenmarañarán y las cadenas poliméricas se deslizarán entre sí, de modo que una vez cese el esfuerzo no podrá volver al estado inicial. Para conocer este valor se realizan ensayos de amplitud.

Este ensayo de amplitud es un tipo de ensayo que se realiza a una frecuencia constante, variando la deformación que sufre el material. Este tipo de ensayo permite determinar la región viscoelástica lineal del polímero. Para estudiar la amplitud de los polímeros se fijan unas condiciones de 1 rad/s de frecuencia angular y un rango de deformación del 0,1% al 100%. Como se trabaja en un rango de temperaturas se debe realizar el ensayo de amplitud para cada una de las temperaturas de trabajo con el objetivo de conocer la región de viscoelasticidad lineal a cada una de estas temperaturas.

Una vez conocida la región de viscoelasticidad lineal del material se pueden realizar los ensayos de frecuencia con la certeza de que el material será capaz de soportar la deformación que se desee aplicar. En este caso se decidió realizar los ensayos de frecuencia con una amplitud del 1% y una deformación de 100 a 0,1 Hz. Además de información acerca del módulo elástico y el módulo viscoso, los ensayos de frecuencia dan información acerca del tiempo de relajación, que es el tiempo que tarda el material en volver a su estado inicial tras sufrir una deformación. El tiempo de relajación es infinito para un sólido de Hooke y cero para un fluido de carácter newtoniano. En el caso de un ensayo reológico, el tiempo de relajación se interpreta como el tiempo en que el módulo viscoso pasa a ser menor que el módulo elástico.

Finalmente se realizaron barridos de temperatura con el objetivo de estudiar cómo varía la viscosidad de las muestras con la temperatura. En función de la muestra estudiada, el rango de temperaturas varía entre 25 y 100 °C en el caso de los líquidos y entre 140 y 240 °C en el caso de los nanocomposites.

Se realizaron además las curvas de flujo del PLA. En este tipo de ensayo lo que se busca conocer es la variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla. Estos ensayos se realizaron en un rango de 0,1 a 250 s<sup>-1</sup>.

### 3.3.8.2.2. Ensayos dinámico-mecánicos

Los ensayos dinámico-mecánicos (DMA) se utilizan principalmente en el estudio de materiales viscoelásticos. Permiten conocer las propiedades mecánicas (módulos de almacenamiento y de pérdida de energía) y viscoelásticas, dándonos la oportunidad de comprender la mecánica del material. Las variables con las que se trabaja son temperatura, frecuencia, tiempo, magnitud de deformación y forma de deformación.

La muestra se somete a una tensión periódica (flexión, tensión, cizalladura o compresión) y se miden los módulos en función de la temperatura o el tiempo, ofreciéndonos información sobre las transiciones de fases. Es una técnica especialmente útil en la caracterización de polímeros. En nuestro caso el equipo utilizado es un modelo *Q-800* de la empresa *TA Instruments* (apartado 3.2.3.2).

Se realiza la caracterización del polímero puro y posteriormente la de los diferentes nanocomposites para analizar cómo varían las propiedades mecánicas y viscoelásticas del polímero en función de las nanofases incorporadas.

Los ensayos se realizan utilizando una configuración de flexión en tres puntos, como se puede ver en la Figura 86. Según la norma ASTM D5023-15 el ensayo se debe realizar a frecuencia constante de 1 Hz y una amplitud de 0,015 mm, para un barrido de temperaturas entre 35 a 70 °C con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

Para cada muestra se han realizado tres ensayos obteniéndose el módulo de almacenamiento ( $E'$ ), el módulo de pérdida ( $E''$ ), y la tangente de pérdida ( $\tan\delta$ ), que representa la cedencia mecánica y la fricción interna. Se expresa en términos de energía recuperable. Altos valores de  $\tan\delta$  indican una deformación no elástica, mientras que bajos valores de tangente indican una deformación elástica.



Figura 86. Configuración a flexión en tres puntos

### 3.3.8.3. Ensayos tribológicos

Se han realizado dos tipos de ensayos tribológicos: ensayos de movimiento lineal oscilatorio y ensayos punzón sobre disco. Tanto los ensayos de movimiento lineal oscilatorio como los ensayos de punzón sobre disco tienen como objetivo estudiar la fricción, el desgaste y la lubricación, con la diferencia del movimiento con el que se realiza el contacto, siendo lineal en el movimiento lineal oscilatorio y circular en el caso del punzón sobre disco.

Se intentaron realizar con las mayores similitudes posibles con el objetivo de comparar los resultados obtenidos. En la Tabla 26 se pueden observar las condiciones que son comunes en ambos ensayos.

Tabla 26. Condiciones de ensayo comunes en ambos tipos de ensayo.

Material de contacto (punzón)	Acero inoxidable AISI 316
Diámetro esférico del punzón	5 mm
Carga normal	0,5N (100g)
Temperatura	19±1 °C
Humedad	60±5%

### 3.3.8.3.1. Ensayos punzón sobre disco

El equipo utilizado para la realización de los ensayos punzón sobre disco fue un tribómetro *ISC-200* (apartado 3.2.3.3.1). El radio de giro del ensayo es de 9 mm, la velocidad de giro de 0,1 mm/s y la distancia total del ensayo de 500 metros. En el caso de los ensayos en los que el líquido iónico se introduce dentro de la matriz polimérica (lubricación interna) el ensayo se realiza en seco. Cuando el líquido iónico se aplica de manera externa (lubricación externa), se vierte 1 ml de este entre la superficie de contacto de la bola con el disco. En la Figura 87 se ilustra la configuración de estos ensayos. Como se puede comprobar, es el disco el que gira mientras que el punzón, con la carga, queda estático.

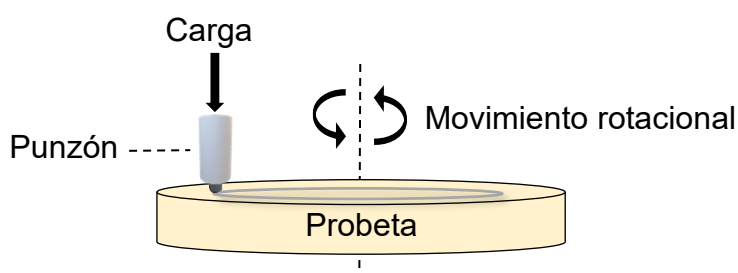
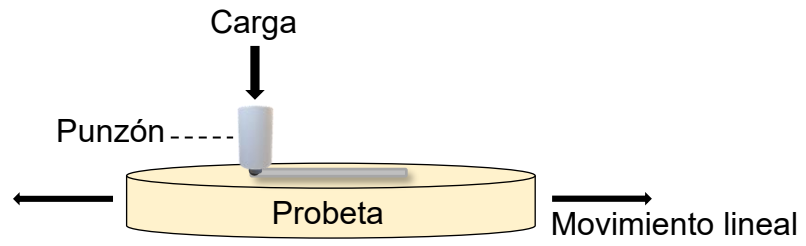


Figura 87. Configuración ensayos punzón sobre disco.

### 3.3.8.3.2. Ensayos de movimiento lineal oscilatorio

El equipo utilizado para la realización de los ensayos de movimiento lineal oscilatorio fue un tribómetro *TRB* de la empresa *Anton Paar* (apartado 3.2.3.3.2). En este caso la distancia total del ensayo es de 88,2 m (distancia con la cual la bola pasa por el mismo punto el mismo número de veces que en un ensayo punzón sobre disco de 500 m) con el fin de poder comparar los resultados obtenidos en ambos ensayos. La amplitud del ensayo es de 5 mm y la frecuencia de 2 Hz. En la Figura 88 se ilustra la configuración del ensayo de movimiento lineal oscilatorio. Al igual que en los ensayos de punzón sobre disco, es la probeta la que se mueve mientras que el punzón permanece estático.





*Figura 88. Ilustración del ensayo movimiento lineal oscilatorio*

# Discusión de resultados

## 4. Discusión de resultados

### 4.1. Modificación, extrusión y caracterización de nanocomposites de PLA modificado con óxido de grafeno, líquido iónico LPI104 y la nanofase híbrida GO-LPI104.

Se modificaron diferentes muestras de PLA *RXP 7503 NATURAL* con nanopartículas de óxido de grafeno, líquido iónico LPI104 y la nanofase híbrida GO-LPI104. El material modificado se extruyó y se peletizó. Todo el proceso de obtención de los materiales se puede encontrar en el apartado 3.3.2.1.

#### 4.1.1. Caracterización de las nanofases utilizadas y de las muestras extruidas

Preparadas las diferentes muestras se debe comprobar en qué medida se han visto modificadas las propiedades del material base con la presencia de los aditivos y la dispersión de estos. Para ello, se realiza una caracterización de cada una de las muestras con el objetivo de compararlas.

##### 4.1.1.1. Morfología (SEM-EDX y TEM)

Con el objetivo de estudiar la morfología de cada uno de los materiales se recurre a dos técnicas, SEM-EDX y TEM. Con estas se estudia la superficie, el tamaño de las nanopartículas, la distribución de los aditivos y la homogeneidad de los materiales.

##### 4.1.1.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica se utiliza, además de para obtener imágenes de la superficie de los diferentes nanocomposites, para estudiar la distribución del líquido iónico en la matriz polimérica, ya que la matriz polimérica no contiene átomos de fósforo o flúor, pero el líquido iónico sí. Esta técnica no es adecuada para estudiar la dispersión del óxido de grafeno en la matriz polimérica, ya que tanto el polímero como el GO están formados principalmente por átomos de carbono, de manera que será difícil distinguir las regiones en las que se encuentra el GO.

En primer lugar, se observa la matriz polimérica pura. En la Figura 89 se muestra una micrografía de la superficie de fractura de PLA puro y el espectro EDX correspondiente. Se puede observar la presencia de carbono y oxígeno. También se puede observar un pequeño pico de sodio, posiblemente debido a contaminación.

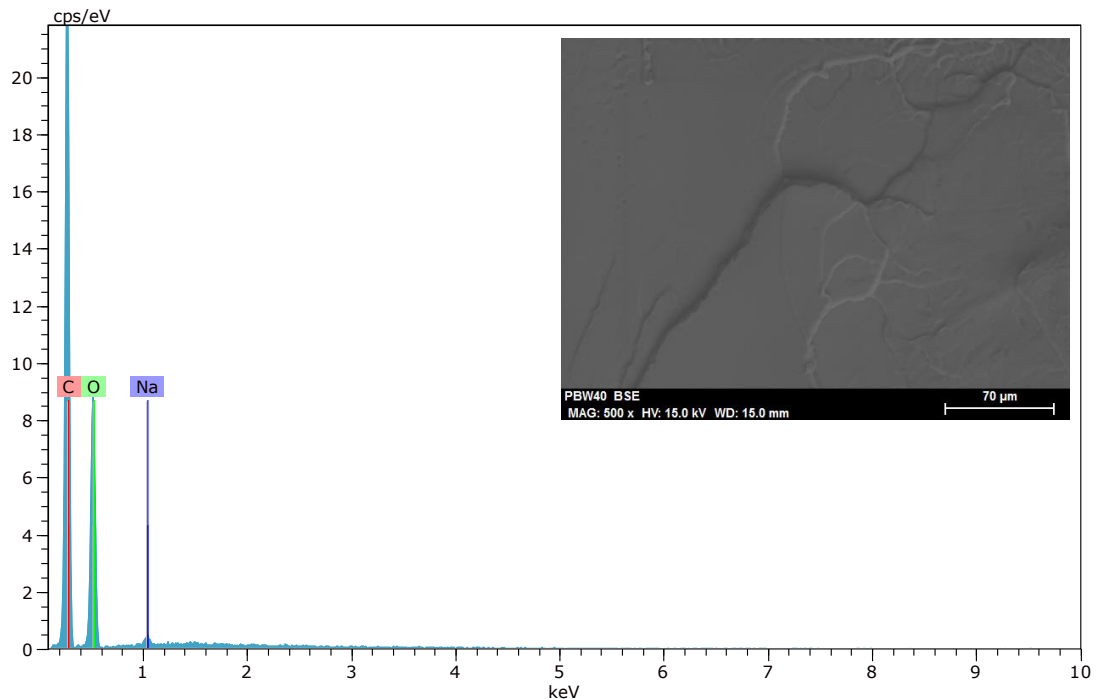


Figura 89. Micrografía SEM y espectro EDX de PLA puro.

A continuación, se observa la muestra modificada con el líquido iónico (PLP). El objetivo es ver si existe fósforo o flúor, y ver en qué forma está distribuido. Este método es cualitativo, de manera que nos dará información sobre la posición del líquido iónico en el polímero, pero no de su concentración. En la Figura 90 se muestra una micrografía del PLA modificado con el líquido iónico (PLP). Se observa que no cambia el modo de fractura con respecto al PLA, presentando una superficie similar.

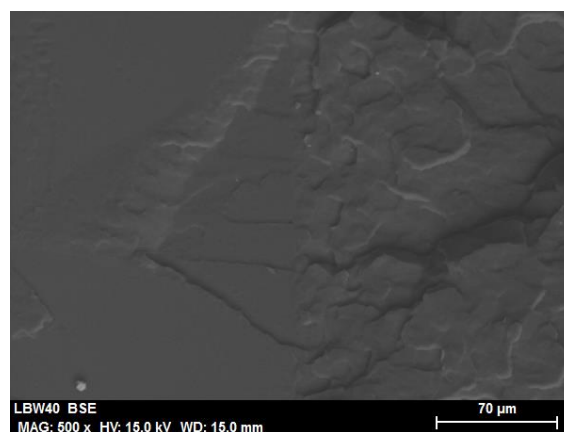


Figura 90. Micrografía de la muestra PLP.

En la Figura 91 se observan las  $K\alpha$  de los elementos flúor y fósforo. Como se puede observar los valores coinciden con los que se obtienen en el espectro EDX del PLP (Figura 92). La presencia de flúor y fósforo en la muestra PLP informa de la presencia de líquido iónico en la matriz polimérica.

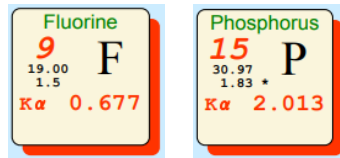


Figura 91.  $K\alpha$  del flúor y el fósforo.

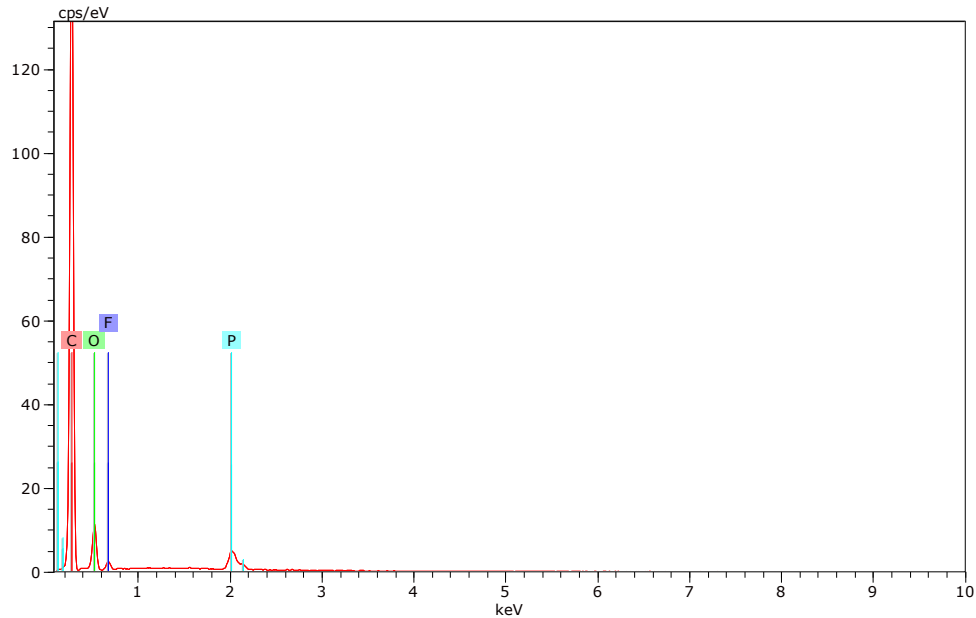


Figura 92. Espectro EDX del PLA modificado con líquido iónico (PLP).

Se realiza un mapa elemental a través del cual el equipo muestra cuáles son los elementos presentes en la imagen que hay enfocada en el microscopio (Figura 93) con el objetivo de ver la dispersión del líquido iónico en la matriz polimérica a través de los elementos flúor y fósforo. La presencia de estos elementos muestra la distribución del líquido iónico en la matriz polimérica. Se puede observar que el líquido iónico queda disperso por toda la matriz, ya que tanto el flúor como el fósforo se reparten uniformemente por toda la imagen, pero formando pequeñas aglomeraciones.

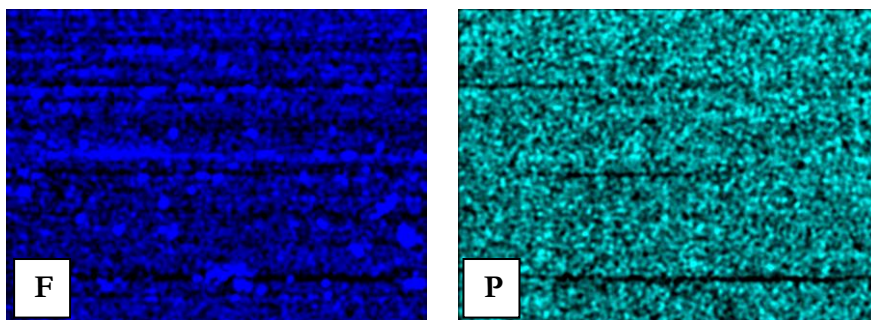


Figura 93. Mapas elementales de los elementos flúor (F) y fósforo (P) de la muestra PLP.

Finalmente, se observa mediante el microscopio SEM la muestra de PGL (PLA modificado con líquido iónico y óxido de grafeno) con el objetivo de ver si la presencia de ambos aditivos de forma simultánea mejora la dispersión en la matriz polimérica. En la Figura 94 se observa el espectro EDX correspondiente a la micrografía de la muestra de PGL.

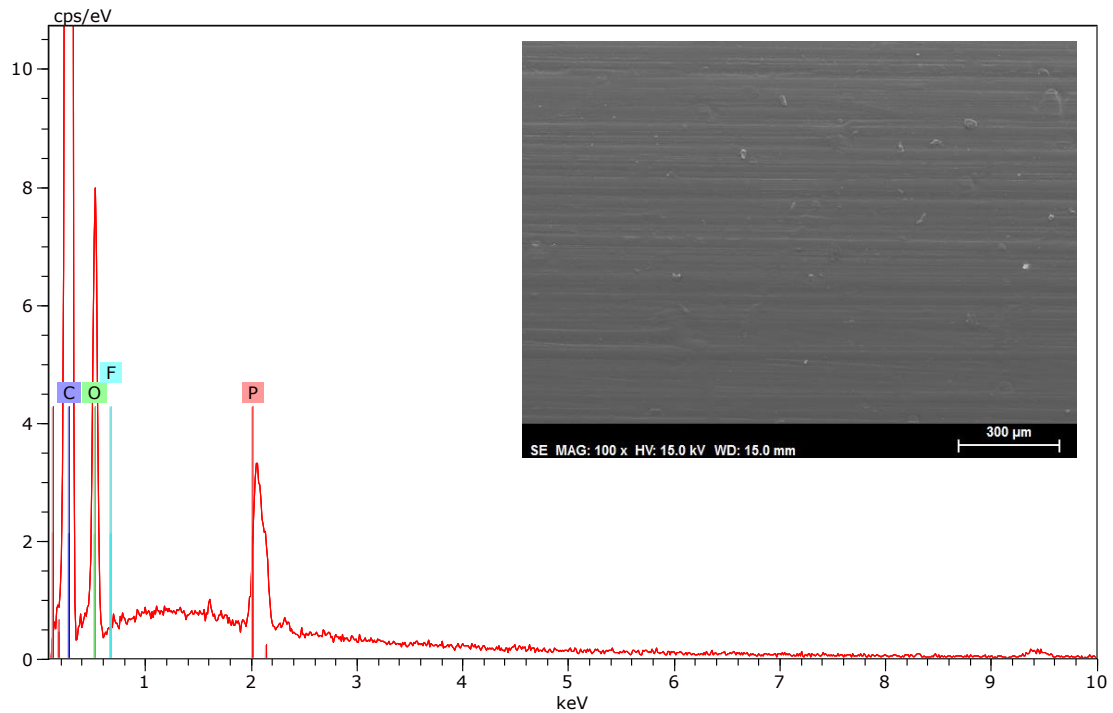


Figura 94. Micrografía SEM y espectro EDX del PGL.

Se realiza un mapa elemental para ver la dispersión de los elementos flúor y fósforo en la muestra, de esta manera se puede ver de forma cualitativa si la muestra con los dos aditivos presenta una mejor dispersión que el resto de las muestras. Aparentemente la dispersión del líquido iónico es similar a la que presentaba la muestra PLP.

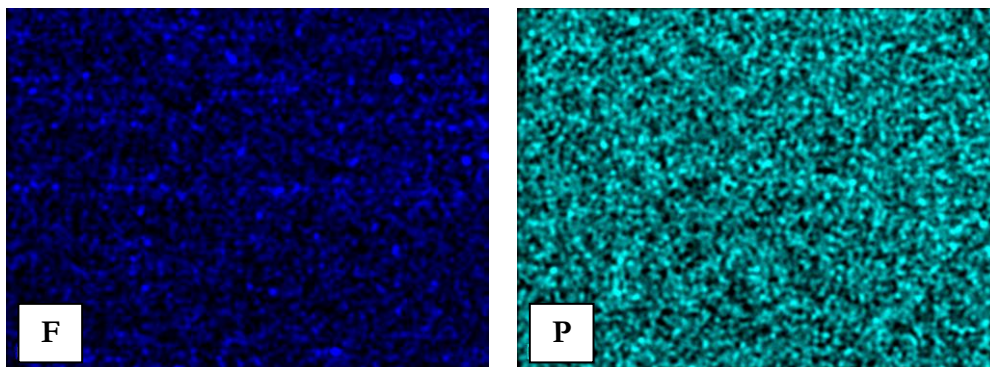


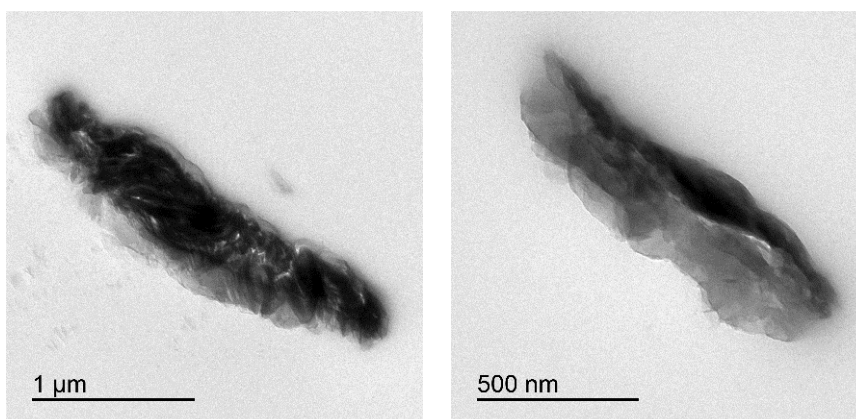
Figura 95. Mapas elementales de Flúor (F) y fósforo (P) de la muestra PGL.

#### 4.1.1.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Con el objetivo de estudiar el grado de dispersión de la nanofase en la matriz polimérica se realizó un estudio de las muestras mediante la utilización de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

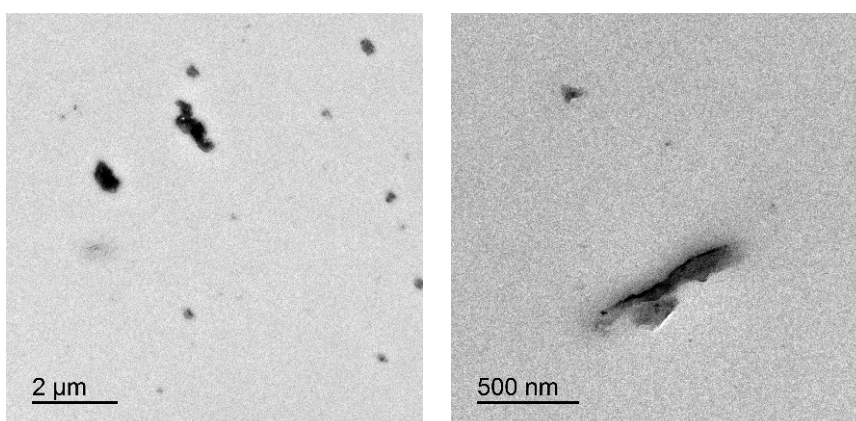
En la Figura 96 se observan las micrografías TEM de PLA modificado con óxido de grafeno (PGO) preparadas mediante extrusión. El fondo, de color grisáceo, se corresponde

con la matriz polimérica (PLA) y las zonas más oscuras con el óxido de grafeno. La matriz de PLA presenta pocos agregados de óxido de grafeno y de gran tamaño.



*Figura 96. Micrografías TEM de la muestra de PGO (PLA + 1% GO).*

Con el fin de comprobar si la presencia del líquido iónico afecta a la dispersabilidad del óxido de grafeno se realizan una serie de micrografías TEM del material que contiene ambos aditivos (PGL) (Figura 97).



*Figura 97. Micrografías TEM de la muestra de PGL (PLA + 5% LI + 1% GO).*

Se puede observar que con la presencia de líquido iónico la distribución del óxido de grafeno es más homogénea, siendo el tamaño de los agregados inferior a los observados en la muestra PGO (Figura 96). Esto indica que la capacidad de dispersión de la nanofase depende directamente de la superficie del óxido de grafeno, de ahí que al incorporar el óxido de grafeno modificado con el líquido iónico la compatibilidad entre el óxido de grafeno y la matriz polimérica de PLA mejore, debido posiblemente a la reducción de las interacciones con los grupos oxigenados de las láminas de óxido de grafeno [111]–[114].

#### **4.1.1.2. Difracción de rayos X**

Se realizó un estudio mediante difracción de rayos X de cada una de las muestras por separado, PLA, óxido de grafeno y líquido iónico, y posteriormente de los materiales modificados con el objetivo de estudiar el efecto de los diferentes aditivos sobre el PLA puro.

En la Figura 98 se observan los difractogramas del PLA, el líquido iónico y el óxido de grafeno. El PLA presenta un pico ancho e intenso en torno a  $2\theta = 16^\circ$ . Esto confirma que no existe transición cristalina polimórfica en el PLA [297]. Se puede ver que en torno a  $2\theta = 31^\circ$  existe una segunda zona de intensidad muy baja. En cuanto al líquido iónico, se observa una zona de máxima intensidad para  $2\theta$  entre 17 y  $20^\circ$ . El óxido de grafeno presenta un pico muy definido en torno a  $2\theta = 11^\circ$  el cual es característico de la distancia interlamina del óxido de grafeno. Un desplazamiento de este pico supone una modificación de la distancia entre las láminas que conforman el óxido de grafeno [298].

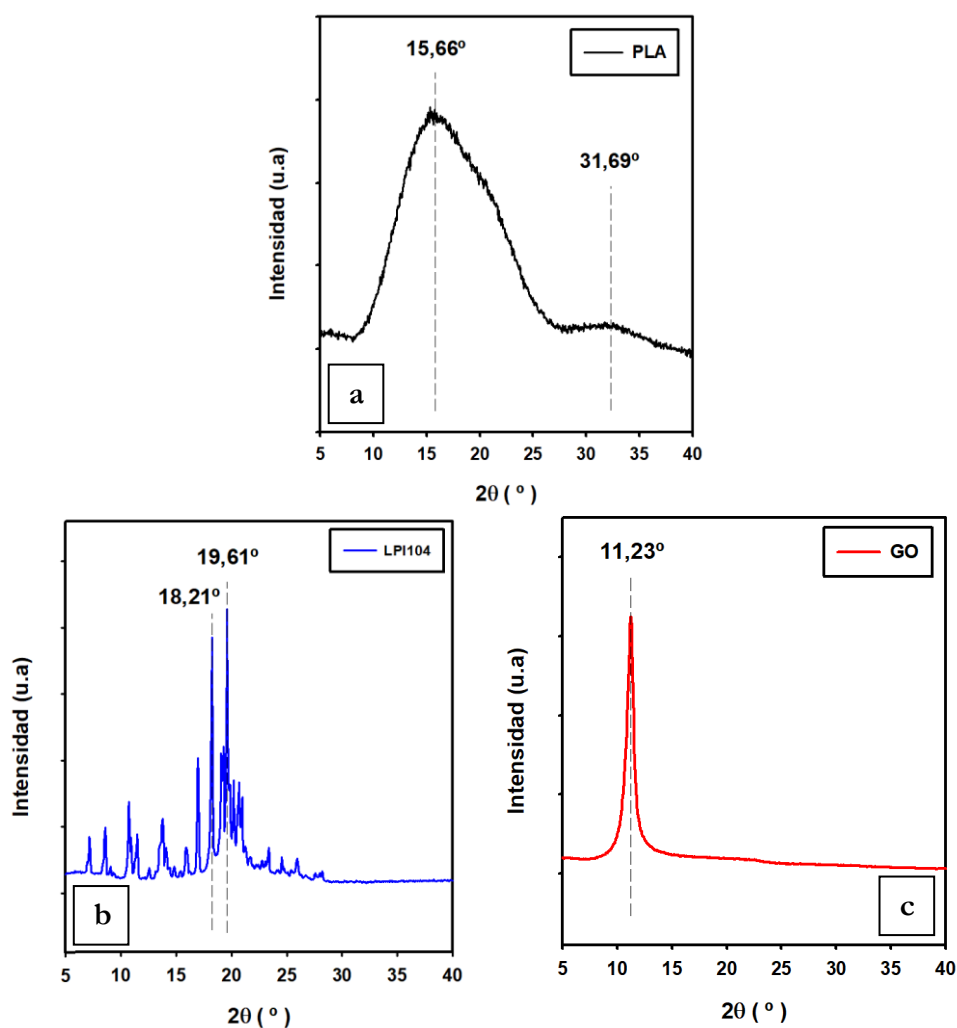


Figura 98. Difractogramas de las muestras de PLA (a), líquido iónico LPI104 (b) y óxido de grafeno (c).

En la Figura 99 se observa el difractograma del óxido de grafeno modificado con el líquido iónico. Como se puede observar el pico característico del óxido de grafeno que se encontraba en  $2\theta = 11,23^\circ$  se ha desplazado hacia la izquierda hasta los  $8,54^\circ$ , lo que se corresponde con un aumento de la distancia entre las láminas de GO, producido por la incorporación del líquido iónico entre éstas [299]. Esto se puede comprobar utilizando la ecuación de Bragg (ecuación 2), en la que si se calcula la distancia interbasal ( $d_{hkl}$ ), cuanto más a la izquierda esté desplazada  $\theta$  en el difractograma, mayor será la distancia. Además, aparece un nuevo pico a  $17,27^\circ$ , zona próxima a la de los picos característicos del líquido iónico, los cuales se encuentran a  $18,21^\circ$  y  $19,61^\circ$  (Figura 98b), por lo que se puede deducir que este pico nuevo que aparece es debido a la incorporación del líquido iónico al óxido de grafeno.



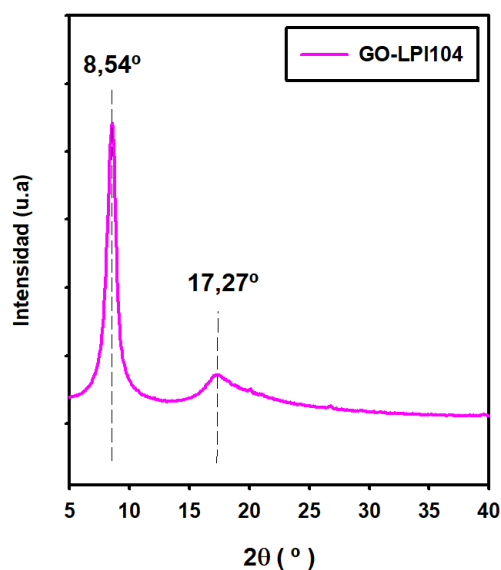


Figura 99. Diffractograma del óxido de grafeno modificado con el líquido iónico LPI104.

En la Figura 100 se observan los difractogramas de los cuatro materiales, PLA (PLA puro), PLP (PLA + 5% LPI104), PGO (PLA + 1% GO) y PGL (PLA + 5% LPI104 + 1% GO). Como se puede observar, no hay variación en los difractogramas de las cuatro muestras con respecto al PLA, presentando los dos picos característicos del polímero en  $2\theta = 15,66^\circ$  y  $31,69^\circ$ .

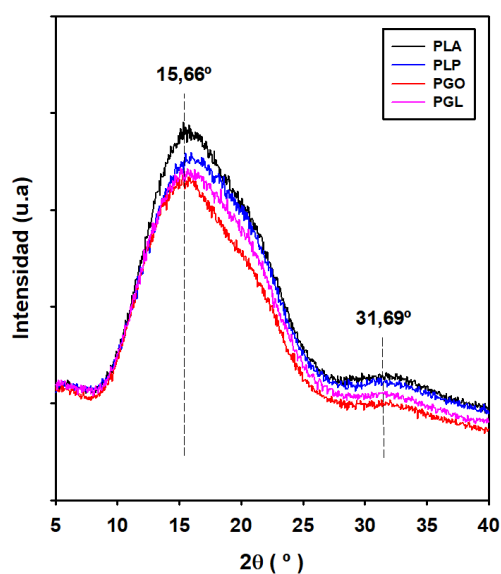


Figura 100. Diffractogramas de PLA, PLP (PLA + 5% LPI104), PGO (PLA + 1% GO) y PGL (PLA + 5% LPI104 + 1% GO).

No se aprecia ninguno de los picos característicos del óxido de grafeno ni del líquido iónico, lo cual puede deberse a la baja concentración en la que se han añadido. Por otra parte, este resultado indica que los aditivos están dispersos en la matriz polimérica sin llegar a ocasionar modificaciones estructurales.

### 4.1.1.3. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Mediante espectroscopía infrarroja se estudió la interacción de los distintos aditivos con la matriz termoplástica. En la Figura 101 se muestran los espectros del polímero, del líquido iónico y del óxido de grafeno por separado, con el objetivo de ver las bandas características de cada uno de ellos. El PLA presenta sus bandas más características a las frecuencias 1747 y 1090  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los grupos C=O y C-O, respectivamente. Las bandas características de las vibraciones simétrica y asimétrica de los grupos  $\text{CH}_3$  aparecen a 1452 y 1360  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. En cuanto al líquido iónico, sus picos más característicos se encuentran a 559, 814, 871, 2877 y 2964  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a la vibración del F-P-F, el anión  $\text{PF}_6$ , el grupo P-F, el  $\text{CH}_3$  asimétrico y el  $\text{CH}_3$  simétrico, respectivamente. El óxido de grafeno presenta una amplia banda de vibración del grupo O-H en el rango de 3500 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ . A 1719  $\text{cm}^{-1}$  presenta una banda correspondiente al C=O del grupo carboxilo y en torno a 1037  $\text{cm}^{-1}$  una banda de vibración del enlace C-O.

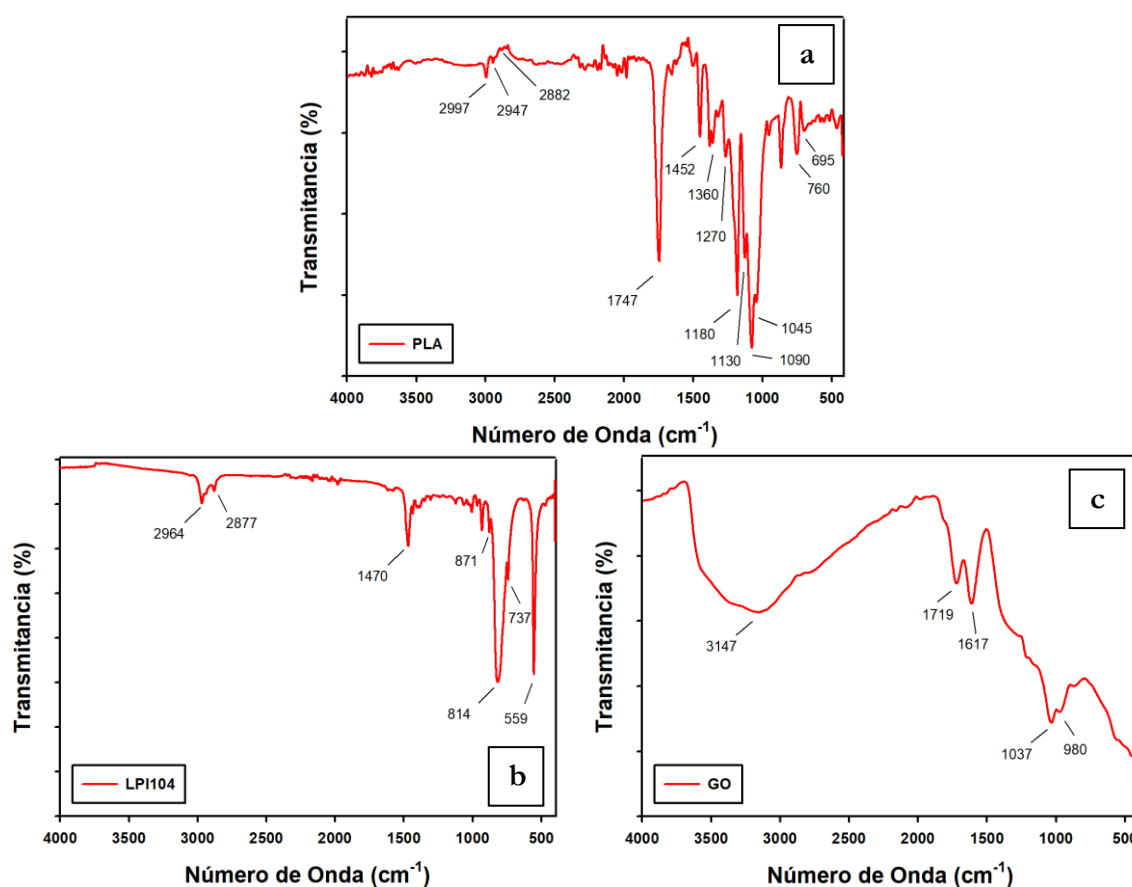


Figura 101. Espectros FTIR del PLA puro (a), líquido iónico (b) y óxido de grafeno (c).

En la Tabla 27 se recogen los picos característicos del PLA puro, del LPI104 y del óxido de grafeno, con sus correspondientes asignaciones.

Tabla 27. Frecuencias FTIR y sus asignaciones de PLA, LPI104 y GO.

PLA		LPI104		GO	
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
2997	CH <sub>3</sub> [300]–[302]	2964	C-H [303], [304] CH <sub>3</sub> [303], [304]	3500, 3000	O-H [305]–[307]
2947	-C-CH <sub>3</sub> [300], [301]	2877	CH <sub>3</sub> [302]	1719	C=C [306] C=O [305]–[307]
2882	-C-H [300] -C-H <sub>3</sub> [301]	1470	CH <sub>2</sub> [303] CH <sub>3</sub> [304], [308]	1617	C=O [305]–[307] C=C [306]
1747	C=O [300]– [302], [309]	871	P-F [303]	1037	C-OH C-O [307], [310]
1452	CH <sub>3</sub> [300]–[302]	814	PF <sub>6</sub> [304], [311] C-H [311]	980	COOH C-O [310]
1360	-C-H <sub>3</sub> [301], [302] CH-CH <sub>3</sub> [300]	559	F-P-F PF <sub>6</sub> [312]		
1180	C-O-C [301], [302] -C-O [300]				
1130	C-O-C [301], [302] $r_{as}$ CH <sub>3</sub> [300]				
1090	C-O-C [300], [301]				
1045	C-C [300] C-O-C [300]– [302], [309]				
760	$\alpha$ CH <sub>3</sub> [301] C=O [300]				
695	C=O [300]				

En la Figura 102 se presentan los espectros FTIR del PLA puro y de las tres muestras modificadas. Se observa que en todas ellas los picos característicos del PLA son dominantes. En el caso de las muestras con líquido iónico, PLP y PGL, existe un aumento de la intensidad del espectro debido al aumento vibracional que provoca la adición de este. En torno a los 3000 cm<sup>-1</sup> se observa un aumento acusado de la intensidad del espectro, coincidiendo con los picos 2964 y 2877 cm<sup>-1</sup>, correspondientes al catión del líquido iónico. Ocurre lo mismo en torno a 814 cm<sup>-1</sup>, lugar donde se encuentra uno de los picos característicos del líquido iónico. A 559 cm<sup>-1</sup> aparece un pico que no aparece en las muestras PLA ni PGO. Acudiendo al espectro del líquido iónico en solitario (Figura 101b) se puede ver que uno de sus picos característicos perteneciente al anión se encuentra a 559 cm<sup>-1</sup>, confirmando así la presencia de líquido iónico en la matriz polimérica. En el caso de las muestras con óxido de grafeno, PGO y PGL, no es posible diferenciar los picos típicos del óxido de grafeno de los de la matriz de PLA.

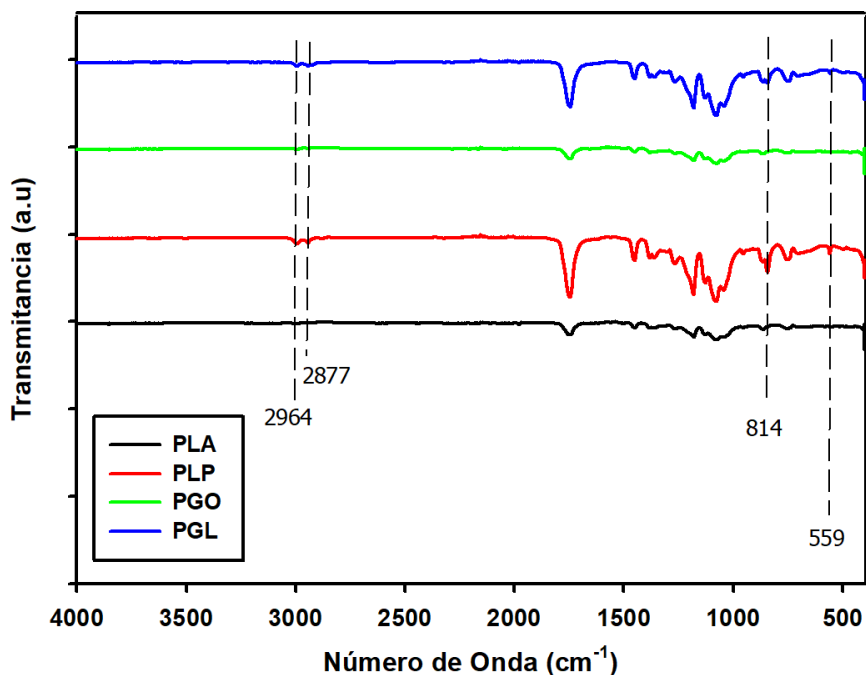


Figura 102. Espectros FTIR de los nanocomposites PLA, PLP, PGO y PGL

#### 4.1.1.4. Espectroscopía Raman

Se analizan las muestras con el microscopio Raman con el objetivo de estudiar las posibles interacciones entre la matriz polimérica de PLA y los aditivos incorporados.

En la Figura 103 se pueden observar los espectros Raman del PLA y de los dos aditivos, el líquido iónico y el óxido de grafeno, por separado. De este modo se conocerán los picos característicos de cada una de las muestras, para poder identificarlos en los nanocomposites.

En el caso del PLA, los picos que aparecen a 711, 760 y 1773  $\text{cm}^{-1}$  se corresponden con el grupo C=O. En 1092  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra la vibración simétrica C-O-C y en 1179  $\text{cm}^{-1}$  la vibración asimétrica del enlace C-O. El pico que encontramos a 1450  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a la vibración simétrica del enlace C-H. Las vibraciones del grupo -CH<sub>3</sub> se corresponden con los picos observados a 1128 y 1386  $\text{cm}^{-1}$  [313]. En el caso del líquido iónico, el catión presenta dos picos correspondientes a los grupos -CH<sub>3</sub> en 1462 y 2984  $\text{cm}^{-1}$ . Se observa además un pico correspondiente al grupo CH<sub>3</sub>-N-CH a 307  $\text{cm}^{-1}$ , fuera del rango del espectro FTIR. El anión presenta dos picos característicos a 471 y 743  $\text{cm}^{-1}$  [314]. En el caso del óxido de grafeno los picos característicos a 1350 y 1585  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las bandas D y G, respectivamente y el de 2690  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a la banda 2D [315].

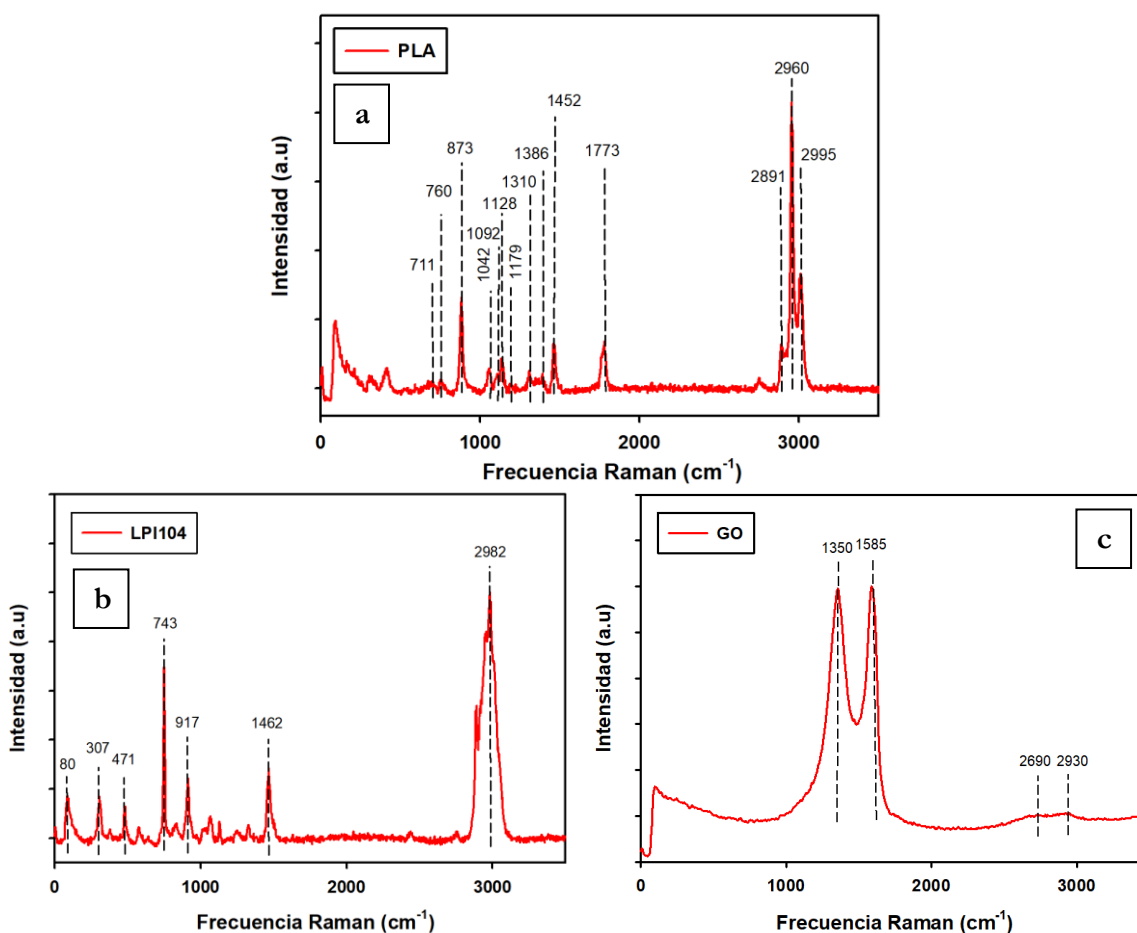


Figura 103. Espectros Raman del PLA (a), LPI104 (b) y GO (c).

En la Tabla 28 se recogen los picos característicos de cada uno de los materiales anteriormente nombrados con sus correspondientes asignaciones.

Tabla 28. Frecuencias Raman y sus asignaciones para PLA, LPI104 y GO.

PLA		LPI104		GO	
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
711, 760, 1773	C=O [313]	307	CH <sub>3</sub> -N-CH [311]	1350	Banda D [314]
1092	C-O-C simétrico [313]	471	PF <sub>6</sub> [311]	1585	Banda G [314]
1125, 1386	-CH <sub>3</sub> asimétrico [313]	743	PF <sub>6</sub> [311]	2690	Banda 2D [314]
1179	C-O asimétrico [313]	1462	CH <sub>3</sub> [311]		
1450	C-H asimétrico [313]	2984	CH <sub>3</sub> [311]		

En la Figura 104 se encuentran los espectros Raman correspondientes a los diferentes nanocomposites. Se pueden ver los picos característicos del espectro del PLA en todas las muestras. No se aprecia ninguno de los picos característicos del espectro del líquido iónico. En las muestras PGO y PGL aparece un pico en torno a 1585 cm<sup>-1</sup>, coincidiendo con la banda G del óxido de grafeno, confirmando la presencia de la nanopartícula.

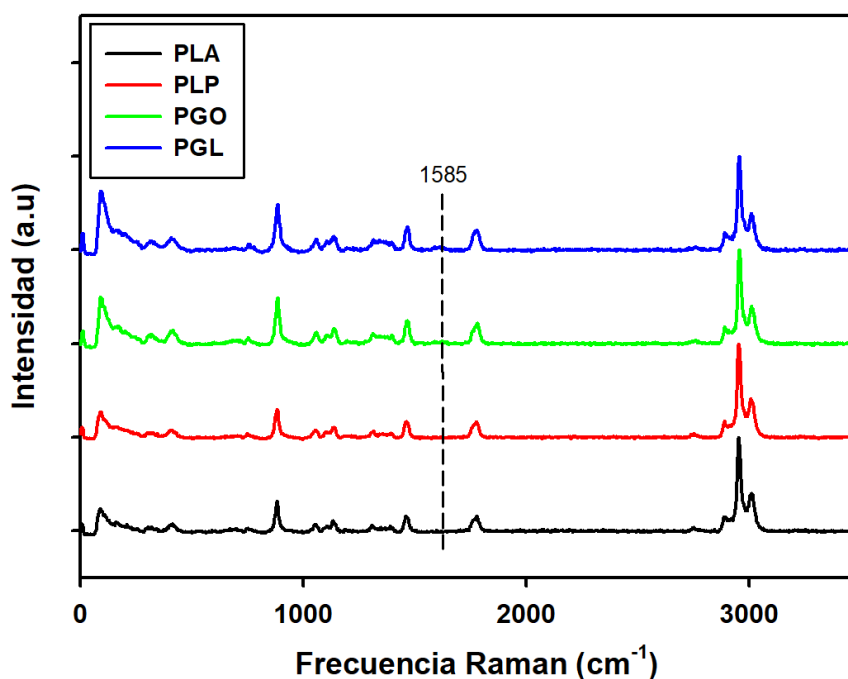


Figura 104. Espectros Raman de los nanocomposites PLA, PLP, PGO y PGL.

De esta manera, combinando el FTIR y la microscopía Raman se confirma la incorporación del líquido iónico y las nanopartículas a la matriz polimérica.

#### 4.1.1.5. Termogravimetría (TGA)

El análisis termogravimétrico nos da información sobre la temperatura de degradación de la muestra, en función de la pérdida de peso que esta experimenta con la subida de la temperatura. Se suelen tomar tres valores, cuando se ha degradado el 5% en peso de la muestra, cuando se ha degradado el 50% y cuando se ha degradado el 95%. Estas temperaturas indican cuándo se inicia la degradación del material ( $T_{5\%}$ ), cuando se ha perdido la mitad de la masa del material, siendo este el valor típicamente utilizado como temperatura de degradación ( $T_{50\%}$ ) y cuándo se considera que el material está completamente degradado ( $T_{90\%}$ ) [294].

En la Figura 105 se muestran los análisis termogravimétricos (TGA) de la muestra PLA y de los aditivos LPI104 y GO. Se puede observar que el óxido de grafeno se degrada térmicamente antes que el PLA y el LPI104 de manera que a priori esta es la temperatura máxima de trabajo, que ronda los 200 °C, ya que por encima de esta podríamos estar degradando el óxido de grafeno.

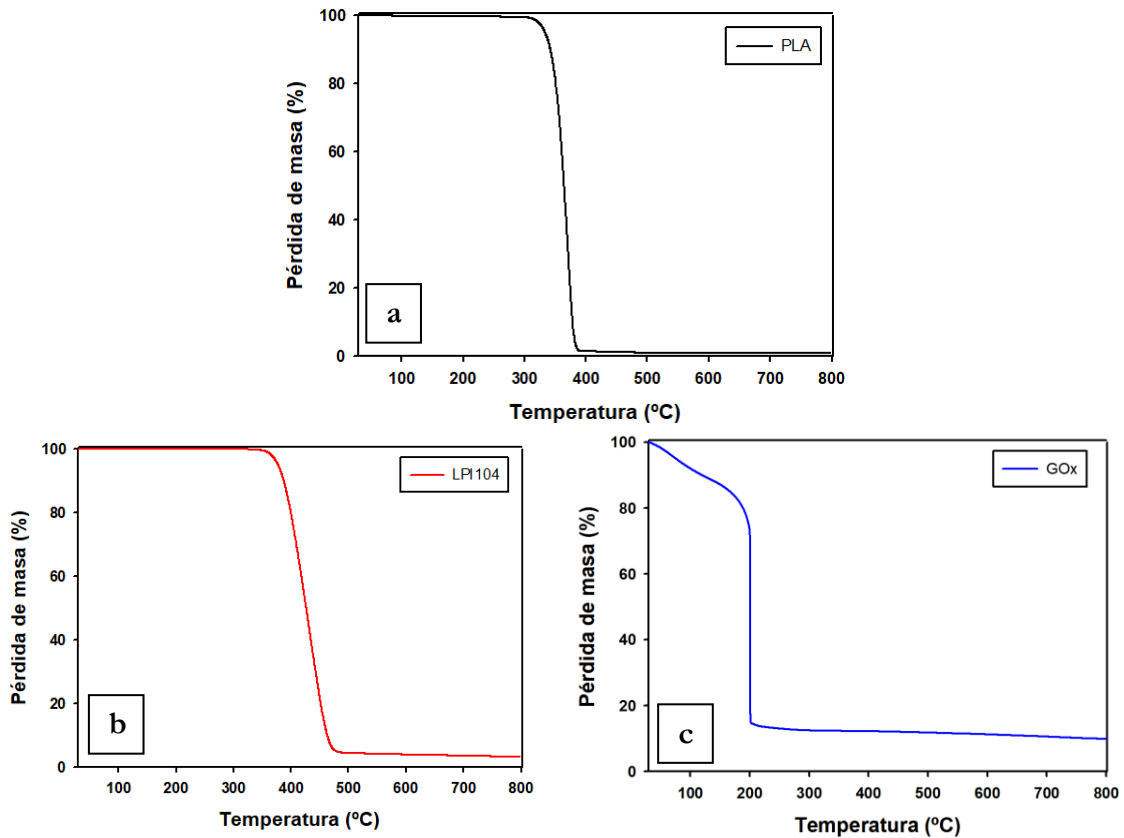


Figura 105. Curvas TGA de las muestras PLA (a), LPI104 (b) y GO (c).

Para ver la influencia de los aditivos sobre las propiedades térmicas del PLA, en la Figura 106 se representan las curvas TGA de las muestras PLA, PLP, PGO y PGL. Como se puede observar, pese a que la temperatura de degradación del óxido de grafeno sea muy inferior a la del PLA, las muestras de PLA modificado con óxido de grafeno presentan una degradación térmica similar a la del polímero puro. En cuanto a la muestra de PLP, la adición del LPI104 a la matriz polimérica ha mejorado la estabilidad térmica del polímero.

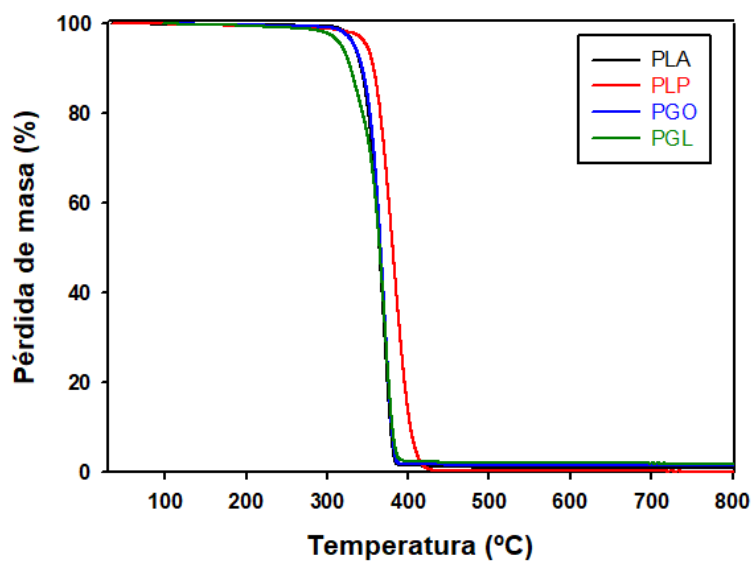


Figura 106. Curvas TGA de las muestras PLA, PLP, PGO y PGL.

En la Tabla 29 se recogen las temperaturas de degradación al 5, 50 y 95% en peso de las muestras PLA, PLP, PGO y PGL. Aquí se puede ver claramente cómo la adición del líquido iónico aumenta la estabilidad térmica del PLA, como se comentaba anteriormente.

Tabla 29. Temperaturas de degradación al 5, 50 y 95% de las muestras de PLA, PLP, PGO y PGL

Pérdida de masa (%)	PLA	PLP	PGO	PGL
5	334 °C	349 °C	334 °C	318 °C
50	365 °C	381 °C	367 °C	365 °C
95	382 °C	409 °C	383 °C	383 °C

Por otra parte, se realizó un estudio de la estabilidad térmica del líquido iónico para corroborar que no existe degradación térmica durante el proceso de extrusión. El ensayo se realizó de forma isoterma durante 8 horas. Se escogió como temperatura de inicio 260 °C debido a que a esta temperatura la degradación del líquido iónico es inferior al 1%. Se va subiendo la temperatura en intervalos de 20 °C, hasta 380 °C, temperatura a la cual el líquido iónico se degrada casi por completo en la primera hora. En la Figura 107 se puede observar cómo varía la pérdida de masa del líquido iónico a estas temperaturas con el tiempo.

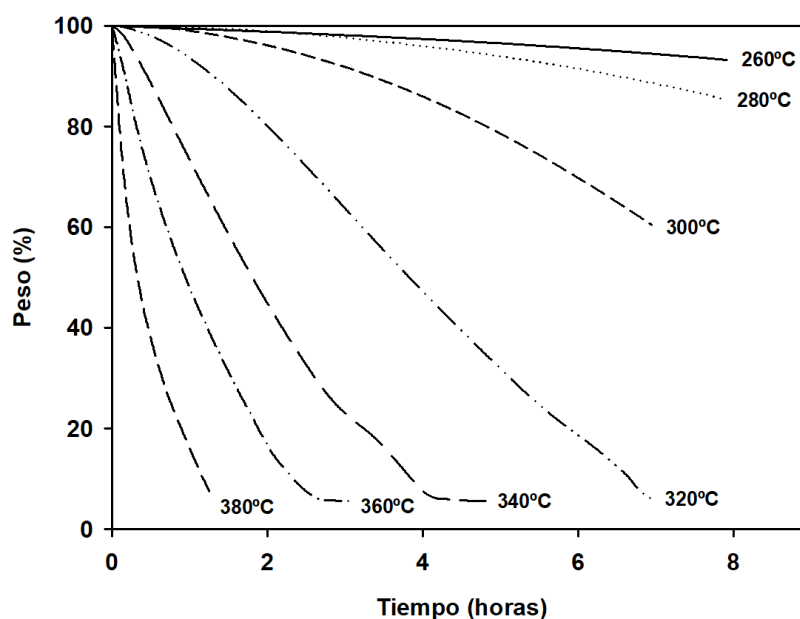


Figura 107. Estabilidad térmica del líquido iónico LPI104.

En la Tabla 30 se recoge el porcentaje de peso perdido para cada una de las temperaturas en la primera hora. Como se puede observar, por debajo de 300 °C la pérdida de peso del material es próxima al 1%, por lo que no se debe trabajar por encima de esta temperatura.

Tabla 30. Pérdida de peso (%) de la muestra LPI104 durante la primera hora.

Temperatura	260	280	300	320	340	360	380
Pérdida de peso, %	0,53	0,22	0,95	6,36	26,60	52,10	83,93



Teniendo en cuenta el perfil de temperaturas de extrusión que se escogió (140, 150, 150, 145, 125 °C) y siguiendo los resultados obtenidos para LPI104, se estudió la estabilidad térmica de las muestras PLA, PLP, PGO y PGL de forma isoterma a 170 °C durante 8 horas (Figura 108). Se puede observar que el óxido de grafeno es el aditivo que menos reduce la estabilidad térmica del polímero, pero esta disminuye notablemente con el tiempo cuando los dos aditivos se introducen simultáneamente. En el caso de la muestra de PGL, que incorpora ambos aditivos de manera simultánea, la pérdida de masa a 170 °C aumenta hasta un 11% después de 8 horas, por lo que cuando se trabaje este material a temperaturas próximas a los 170 °C no se debe hacer durante un largo periodo de tiempo, como en el caso de la reología, que se fijó un tiempo máximo de ensayo de 20 minutos para evitar la degradación de la muestra.

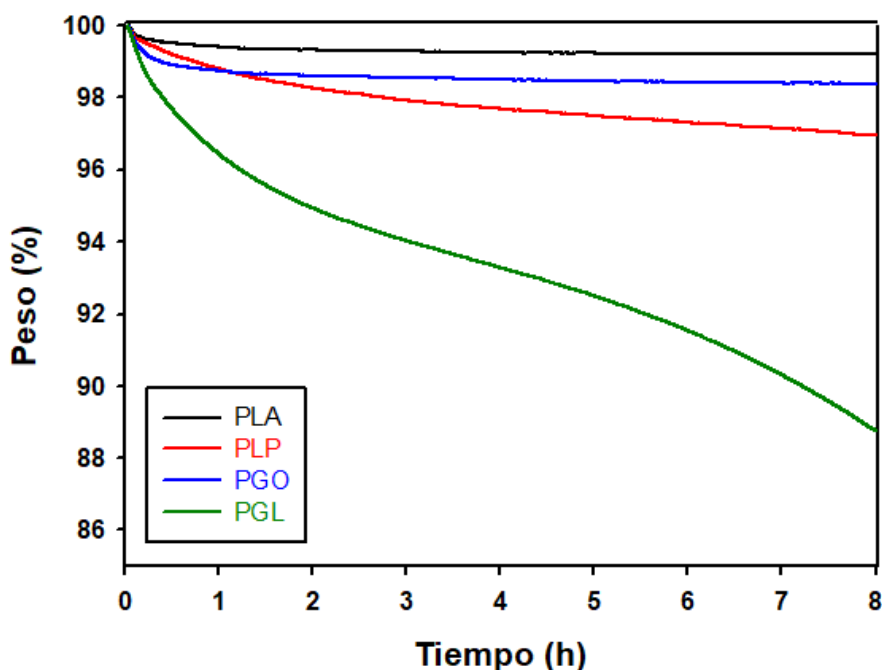


Figura 108. Estabilidad térmica a 170 °C de las muestras PLA, PLP, PGO y PGL.

#### 4.1.1.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Mediante la calorimetría diferencial de barrido se obtiene información sobre la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), propiedad de gran relevancia cuando se habla de procesado de polímeros, ya que es la temperatura a la cual las propiedades físicas del polímero cambian [293]. También permite conocer la entalpía de relajación ( $\Delta H_{rel}$ ) o relajación entálpica, la cual indica si el material ha sufrido algún tipo de envejecimiento físico. Esto conlleva normalmente una disminución del volumen de material y a menudo conduce a un aumento de la fragilidad [295]. En la Figura 109 se muestran las curvas de DSC del PLA puro y de los aditivos por separado. El cambio de fase que se observa en el PLA se corresponde con una transición vítrea. No se observa ni cristalización ni fusión de manera que este PLA es completamente amorfo. Se puede observar que el LPI104 tiene dos cambios de fase. Como se ha comentado anteriormente, el líquido iónico es sólido a temperatura ambiente, de manera que el primer pico, que se encuentra a 46 °C, se corresponde con la transición de sólido a cristal líquido y el segundo, a 88,5 °C, con el punto de fusión [319].

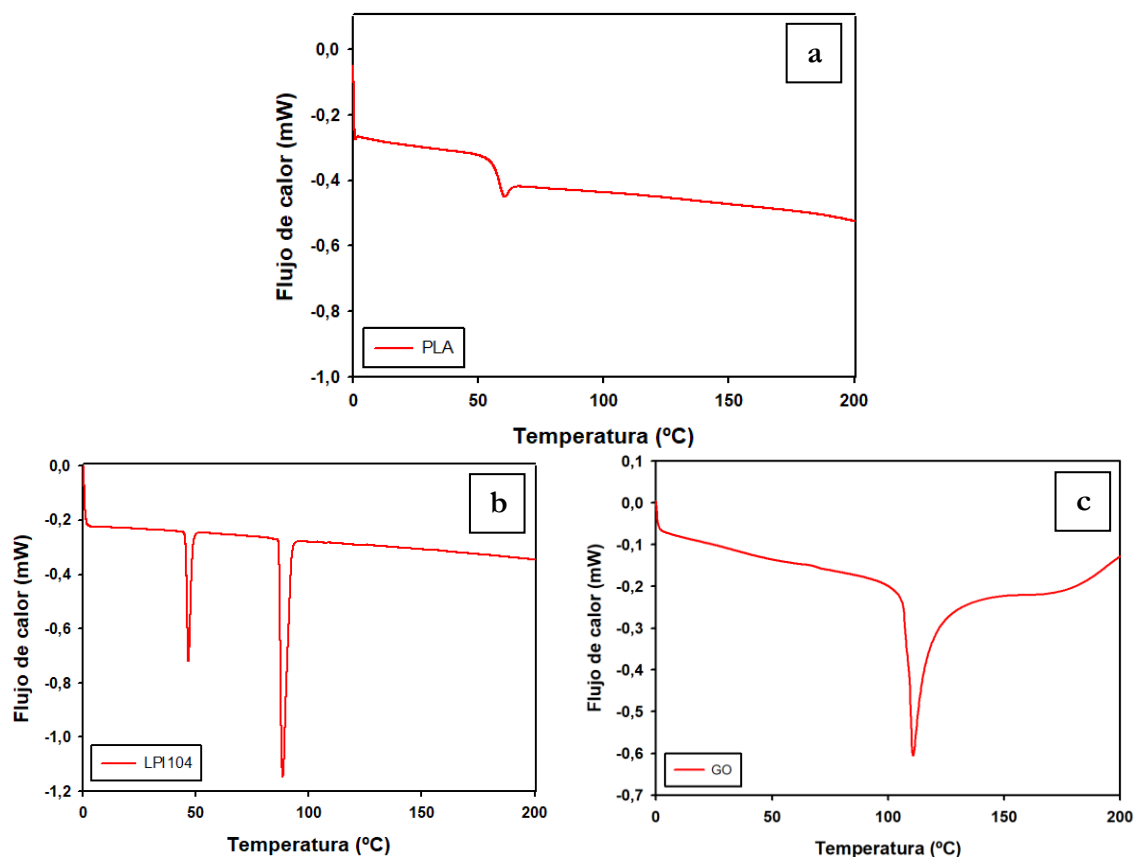


Figura 109. Curvas DSC de PLA(a), LPI104 (b) y GO (c).

En la Figura 110 se presentan las curvas DSC del PLA puro junto con los nanocomposites modificados, PLP, PGO y PGL. Como se puede observar, la adición del óxido de grafeno, ya sea solo o con el líquido iónico, provoca una importante disminución de la entalpía de relajación. En cuanto a la temperatura de transición vítrea se puede ver que los aditivos no tienen una gran influencia sobre ésta [320].

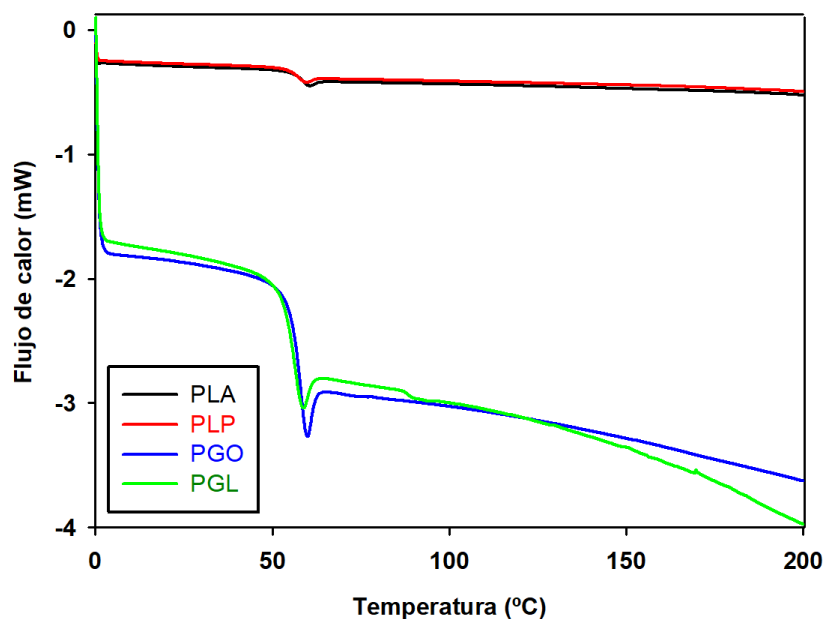


Figura 110. Curvas DSC de las muestras de PLA, PLP, PGO y PGL.

En la Tabla 31 se muestran las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) y las entalpías de relajación ( $\Delta H_{rel}$ ) del PLA puro y de los nanocomposites modificados. Se puede ver que la temperatura de transición vítrea no se ve afectada considerablemente por la adición de los aditivos, pero la incorporación del óxido de grafeno, tanto en solitario como con el líquido iónico produce una disminución considerable en la entalpía de relajación, lo que se traduce en una reducción de los grados de libertad del polímero. Esto es debido a una menor movilidad de las cadenas poliméricas tras la adición del óxido de grafeno, lo que afectará a su vez a la cristalinidad del polímero.

Tabla 31.  $T_g$  y  $\Delta H_{rel}$  de las muestras PLA, PLP, PGO y PGL.

	PLA	PLP	PGO	PGL
$T_g$ (°C)	57,3	55,8	56,4	57,7
$\Delta H_{rel}$ (J/g)	0,51	0,53	0,18	0,14

#### 4.1.1.7. Análisis dinámico mecánico (DMA)

Con el objetivo de estudiar las propiedades viscoelásticas de los diferentes nanocomposites se realizan análisis dinámico-mecánicos (DMA) para observar la variación de los módulos de almacenamiento ( $E'$ ) y pérdida ( $E''$ ) del PLA puro con la adición del líquido iónico y el óxido de grafeno. En la Figura 111 se muestra la evolución de los módulos de almacenamiento ( $E'$ ) (Figura 111a) y pérdida ( $E''$ ) (Figura 111b) con la temperatura. Los valores obtenidos para el PLA puro en la transición de la región vítrea a la elastomérica concuerdan con los descritos en la literatura [321].

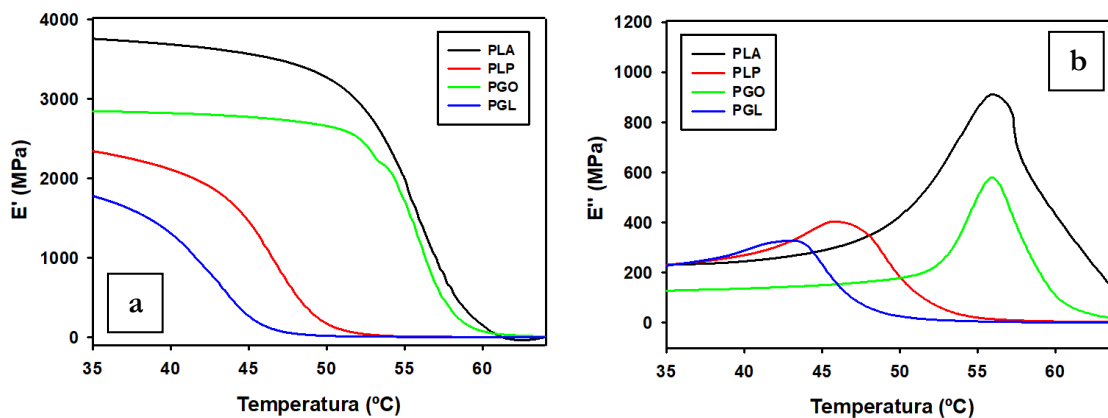


Figura 111. Evolución del módulo de almacenamiento (a) y de pérdida (b) con la temperatura de las muestras PLA, PLP, PGO y PGL.

Los valores de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se pueden obtener a partir de los módulos de almacenamiento y pérdida. Como se puede observar en la Tabla 32 los nuevos nanocomposites que contienen el líquido iónico (PLP y PGL) presentan valores de  $T_g$  muy inferiores a los de PLA, lo que se explica mediante el efecto plastificante del líquido iónico en la matriz polimérica [322].

Tabla 32. Valores de  $T_g$  calculados a partir de  $E'$  y  $E''$  en las muestras PLA, PLP, PGO y PGL.

	$T_{gE'}$ (°C)	$T_{gE''}$ (°C)
PLA	$55,1 \pm 0,2$	$54,9 \pm 0,7$
PLP	$46,1 \pm 0,3$	$46,5 \pm 0,5$
PGO	$55,3 \pm 0,2$	$55,8 \pm 0,4$
PGL	$42,2 \pm 0,1$	$42,5 \pm 0,6$

#### 4.1.1.8. Reología

Otra técnica utilizada para evaluar las propiedades viscoelásticas de un material, en este caso en estado fundido, es la reología.

##### 4.1.1.8.1. Estudio reológico del PLA

El ensayo de amplitud es un tipo de ensayo que se realiza a una frecuencia constante variando la deformación que sufre el material. Este tipo de ensayo nos permite determinar la región viscoelástica lineal del polímero. Se fijan las condiciones de trabajo de 1 rad/s de frecuencia angular y una deformación que irá variando desde el 0,01% al 100% [323], [324]. Como se va a trabajar a diferentes temperaturas, se debe realizar el ensayo de amplitud en cada una de las temperaturas de trabajo.

En la Figura 112 se representa la variación del módulo elástico ( $G'$ ) y del módulo viscoso ( $G''$ ) del PLA puro frente a la deformación, en el rango de temperaturas comprendido entre 140 y 210 °C. En cada una de las gráficas se representan un total de 8 ensayos, correspondientes cada uno de ellos a un valor diferente de temperatura. Se puede observar que el valor de ambos módulos se mantiene constante durante la mayor parte del ensayo hasta que los valores de deformación son tan elevados que las propiedades viscoelásticas caen. Es en este momento cuando la deformación es tan elevada que las cadenas del polímero se deslizan entre sí, pasando de comportarse de manera elástica a plástica. Este rango de deformación en el que las propiedades viscoelásticas no varían es lo que se denomina región de viscoelasticidad lineal.

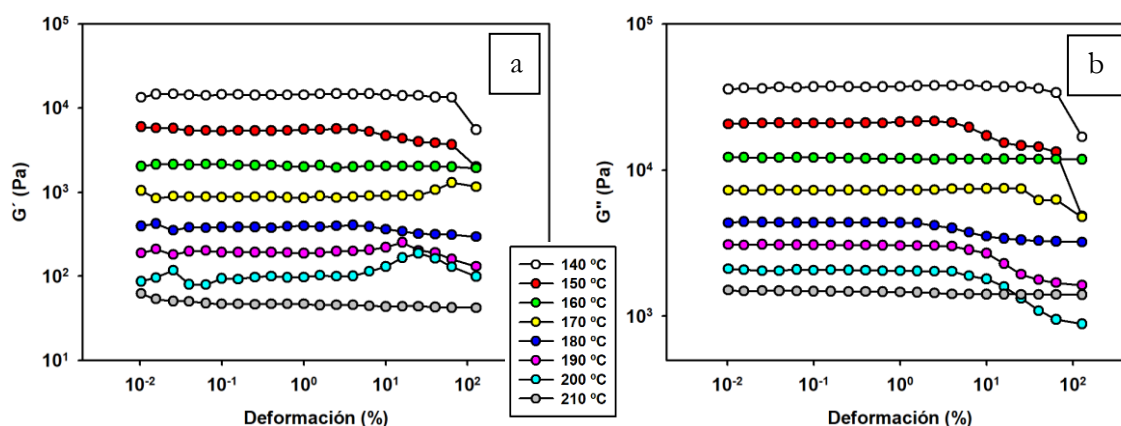


Figura 112. Variación del módulo elástico ( $G'$ ) (a) y viscoso ( $G''$ ) (b) con la deformación a distintas temperaturas para el PLA puro.

En la Tabla 33 se pueden apreciar las regiones de viscoelasticidad lineal determinadas para el PLA puro en el rango de temperaturas de 140 a 210 °C.

Tabla 33. Región de viscoelasticidad lineal del PLA en el rango de temperaturas 140-210 °C

Temperatura (°C)	Rango de viscoelasticidad (%)
140	0,01 – 40,30
150	0,01 – 4,0
160	0,01 – 100,0
170	0,01 – 25,2
180	0,01 – 2,5
190	0,01 – 4,0
200	0,01 - 4,0
210	0,01 – 100,0

Se observa que tanto  $G'$  como  $G''$  disminuyen al aumentar la temperatura. Este fenómeno es debido a que al aumentar la temperatura las cadenas del polímero incrementan su libertad de movimiento, lo que se traduce en una mayor fluidez del polímero, de ahí que tanto el módulo elástico como el viscoso sean menores cuanto mayor es la temperatura [325].

Como el valor del 1% de deformación se encuentra dentro de la región viscoelástica lineal en todo el rango de temperaturas, se escoge este valor como valor de deformación para los ensayos de frecuencia comprendida entre 100 y 0,1 Hz. En la Figura 113 se observa que el módulo elástico, el módulo viscoso y la viscosidad compleja disminuyen al aumentar la temperatura. Este fenómeno es el mismo que se observaba en los ensayos de amplitud. El aumento de la temperatura aumenta la movilidad de las cadenas poliméricas debido a que se debilitan las fuerzas de van der Waals que las unen, de ahí que tanto la viscosidad como ambos módulos disminuyan con la temperatura.

Se observa que mientras los módulos elástico y viscoso aumentan con la frecuencia, la viscosidad disminuye. A bajos valores de frecuencia la variación de la fuerza de cizalla es lenta, de manera que el movimiento de las cadenas moleculares emula la variación de la tensión, lo que se traduce en un valor de viscosidad alto. Sin embargo, al trabajar a altos valores de frecuencia, el movimiento de la cadena del polímero no puede emular a la variación de la tensión, predominando un comportamiento elástico, en lugar de viscoso, es decir, el tiempo de aplicación de la carga es menor al que necesita el sistema para disipar la energía suministrada [326].

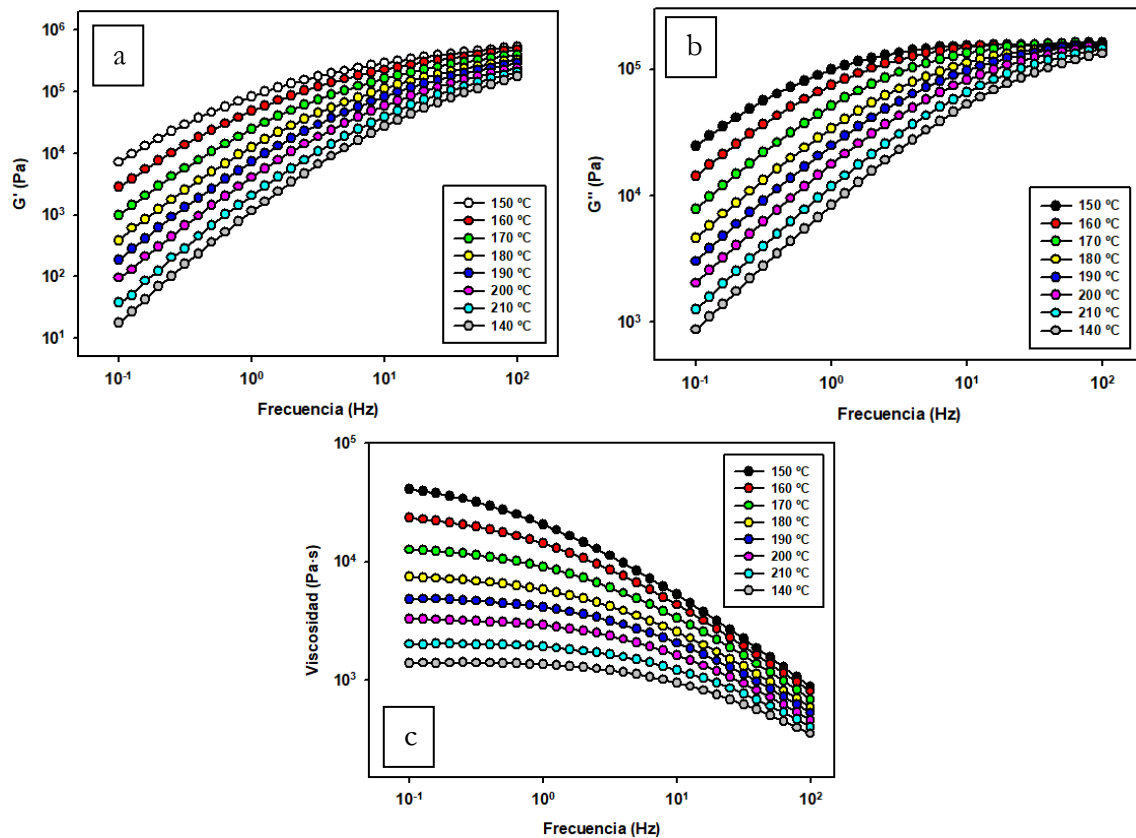


Figura 113. Curvas de  $G'$  (a),  $G''$  (b) y viscosidad compleja (c) del PLA.

A partir de los ensayos de frecuencia se puede calcular el tiempo de relajación del material. Esto es, el tiempo que tarda el material en volver al estado inicial después de sufrir una deformación. El tiempo de relajación en un ensayo de frecuencia se da en el momento en el que el módulo viscoso pasa a ser menor que el módulo elástico. De manera gráfica se puede determinar representando  $G'$  y  $G''$  y obteniendo el punto de cruce de ambos. La inversa de la frecuencia a la que se cruzan ambas curvas es el tiempo de relajación. Se ha seleccionado la temperatura de 150 °C para ilustrar cómo se realiza el cruce. En la Figura 114 se pueden ver representados los valores de  $G'$  y  $G''$  a 150 °C.

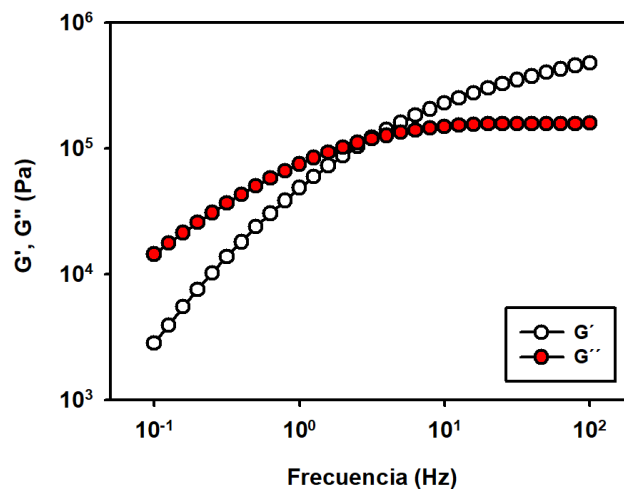


Figura 114. Curvas de  $G'$  y  $G''$  frente a la frecuencia para el PLA puro a 150 °C.

En la Tabla 34 se pueden observar los diferentes tiempos de relajación del PLA en el rango de temperaturas de 150 a 210 °C obtenidos mediante el procedimiento explicado.

Tabla 34. Tiempos de relajación del PLA.

Temperatura (°C)	Tiempo de relajación (s)
150	0,40
160	0,20
170	0,13
180	0,08
190	0,05
200	0,03
210	0,02

Se observa cómo el tiempo de relajación es menor cuanto mayor es la temperatura del ensayo. Como se ha comentado con anterioridad, esto es debido a que cuanto mayor es la temperatura, más débiles son las interacciones de van der Waals que unen las cadenas poliméricas, de manera que el movimiento entre cadenas se facilita, aumentando así la capacidad de fluir del material, lo que se traduce en un tiempo de relajación inferior [327].

De los ensayos de frecuencia se pueden obtener las pendientes de las curvas del módulo elástico, del módulo viscoso y de la viscosidad. Siguiendo el ejemplo utilizado anteriormente con la temperatura de 150 °C, en la Figura 115 se observan las pendientes calculadas y los valores de estas para el módulo elástico (Figura 115a), el módulo viscoso (Figura 115b) y la viscosidad compleja (Figura 115c).

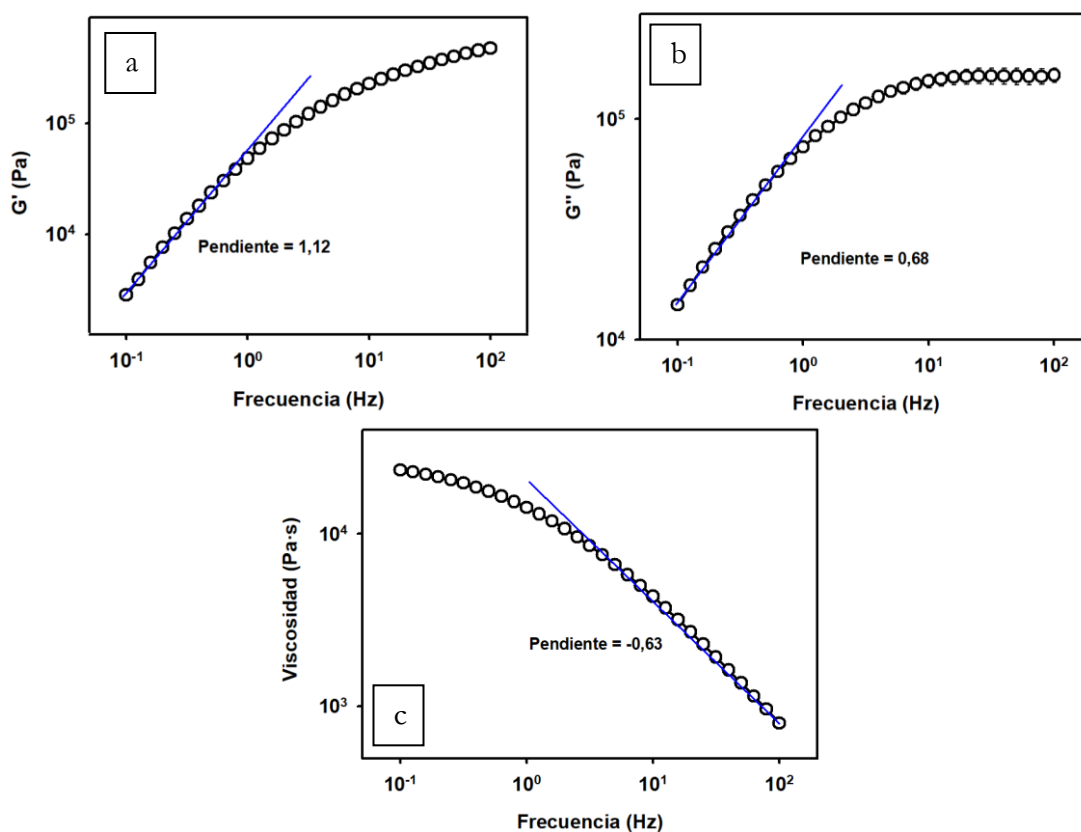


Figura 115. Pendientes del módulo elástico (a), módulo viscoso (b) y la viscosidad compleja (c) del PLA a 150 °C.

En la Tabla 35 se observan los valores de dichas pendientes para los diferentes valores de temperatura estudiados. Un fluido con el comportamiento ideal tendría unos valores de pendiente de 2 para  $G'$  ( $dG'/df = 2$ ) y de 1 para  $G''$  ( $dG''/df = 1$ ). Valores inferiores indican una mayor interacción entre las cadenas poliméricas. Se puede observar como con el descenso de la temperatura ambos valores se alejan cada vez más de los valores ideales. Esto se debe a que el aumento de la temperatura debilita las fuerzas de van der Waals entre las cadenas.

Tabla 35. Valores de las pendientes para las curvas de  $G'$ ,  $G''$  y Viscosidad en función de la temperatura.

Temperatura (°C)	$G'$	$G''$	Viscosidad
150	1,12	0,68	-0,63
160	1,25	0,75	-0,61
170	1,32	0,76	-0,57
180	1,36	0,80	-0,53
190	1,42	0,82	-0,52
200	1,51	0,83	-0,47
210	1,53	0,85	-0,42

En el caso del PLA puro se conoce que la pendiente de  $G'$  tiende a 2 [328], mientras que en los ensayos realizados la pendiente está entre 1,12 y 1,53 de manera que la cantidad de aditivos del PLA es alta. Un detalle interesante es que los valores de la pendiente van aumentando su valor en función del aumento de la temperatura. Esto se debe a que a la hora de realizar el ensayo están en juego dos mecanismos, el mecanismo polímero-polímero, que hace que la pendiente tienda a su valor ideal de 2, y el mecanismo polímero-aditivo, que hace que la pendiente se aleje de 2. Al aumentar la temperatura, las interacciones polímero-aditivo se hacen menos dominantes que las polímero-polímero. Los aditivos presentes en el polímero tienen como función principal favorecer la plastificación y facilitar la extrusión/inyección, de ahí que cuando las interacciones del polímero con éstos disminuyen, al polímero le cuesta más fluir [329].

Se ha estudiado la evolución de la viscosidad en estado estacionario con valores crecientes de la velocidad de cizalla. El ensayo se realizó en un rango de 0,1 a 1000  $s^{-1}$ . En la Figura 116 se pueden observar las curvas de flujo en estado estacionario del PLA en el rango de temperatura de 150 a 210 °C. Se puede observar cómo a valores de velocidad de giro entre 0,1 y 1  $s^{-1}$  aproximadamente, la viscosidad se mantiene constante sin producirse una variación en la pendiente de la viscosidad, por lo que tendríamos una primera región pseudo-Newtoniana. A partir de estos valores de velocidad de giro, la viscosidad comienza a disminuir apareciendo el fenómeno de *shear thinning*. Este efecto se debe a que se está alcanzando una velocidad de cizalla crítica, a la cual las cadenas de polímero se alinean en la dirección del flujo aplicado, oponiendo una menor resistencia a la deformación. Esto resulta en una disminución de la viscosidad. Se puede observar el efecto fluidizante de la temperatura. A mayor temperatura las interacciones polímero-polímero se debilitan, por lo que el material será más fácil de deformar.



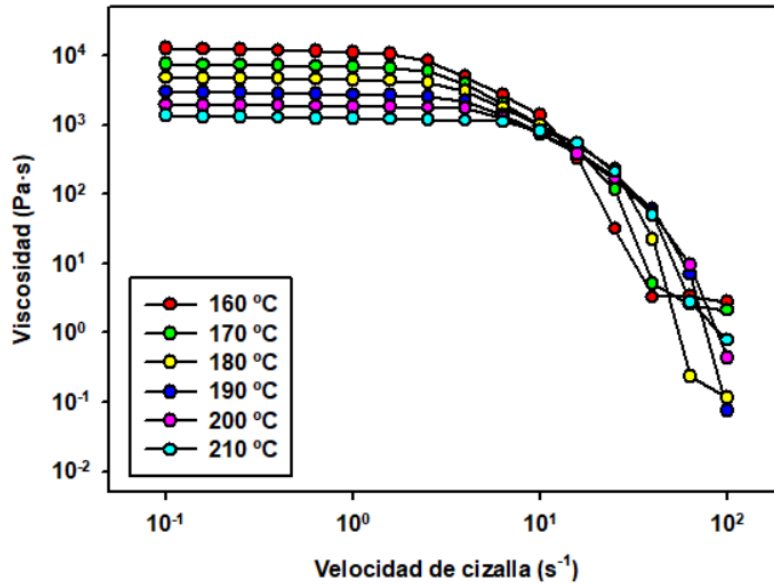


Figura 116. Curvas de flujo del PLA.

En la Tabla 36 se recogen los valores de la región Newtoniana a baja velocidad de cizalla. Se observa un acortamiento de esta región al disminuir la temperatura. Esto se debe a que cuanto mayor es la temperatura del ensayo, más debilitados están los enlaces que conforman la estructura del polímero.

Tabla 36. Rango de velocidad de cizalla a la cual la viscosidad es lineal.

Temperatura (°C)	Velocidad de cizalla a la que la viscosidad es lineal (s <sup>-1</sup> )
160	0,01-0,99
170	0,01-1,58
180	0,01-1,58
190	0,01-2,51
200	0,01-3,98
210	0,01-6,38

A partir de los diferentes tipos de ensayos realizados se pueden buscar ciertas correlaciones entre ellos que pueden tener interés a la hora de entender el comportamiento del polímero en determinadas condiciones. Una de las correlaciones más utilizadas en el ámbito de la reología es la correlación empírica de Cox-Merz. Establece que para determinados sistemas poliméricos existe una correlación entre la viscosidad tangencial representada frente al gradiente de la velocidad de cizalla en estado estacionario y la viscosidad compleja representada frente a la velocidad angular en estado dinámico [330].

Se presenta la correlación de Cox-Merz cuando la viscosidad estática y la viscosidad dinámica coinciden a gradientes de velocidad bajos, como se observa en la ecuación 4:

$$\eta'(\omega) |_{\omega \rightarrow 0} = \eta(\dot{\gamma}) |_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \quad (Eq. 4)$$

La principal razón por la que es de elevado interés la comprobación de si existe o no correlación de Cox-Merz es que se puede predecir la viscosidad tangencial del material a partir de mediciones de carácter oscilatorio, lo que es interesante debido a que, para la mayoría de los sistemas poliméricos, a elevados gradientes de velocidad de cizalla es complicado medir la viscosidad en estado estacionario, principalmente por la degradación de la matriz polimérica.

En la Figura 117 se representan la viscosidad en estado estacionario y la viscosidad compleja, en el rango de temperatura de 150 a 210 °C para el PLA, en intervalos de 20 °C. El objetivo es observar el rango en el que la velocidad de cizalla y la frecuencia se solapan. Cuando se produce este solapamiento, la correlación de Cox-Merz se cumple. Se puede apreciar cómo en función de la temperatura del ensayo, el rango de solapamiento se amplía a mayores valores de cizalla/frecuencia. De esta figura se puede extraer el valor de cizalla/frecuencia al cual la correlación de Cox-Merz deja de cumplirse.

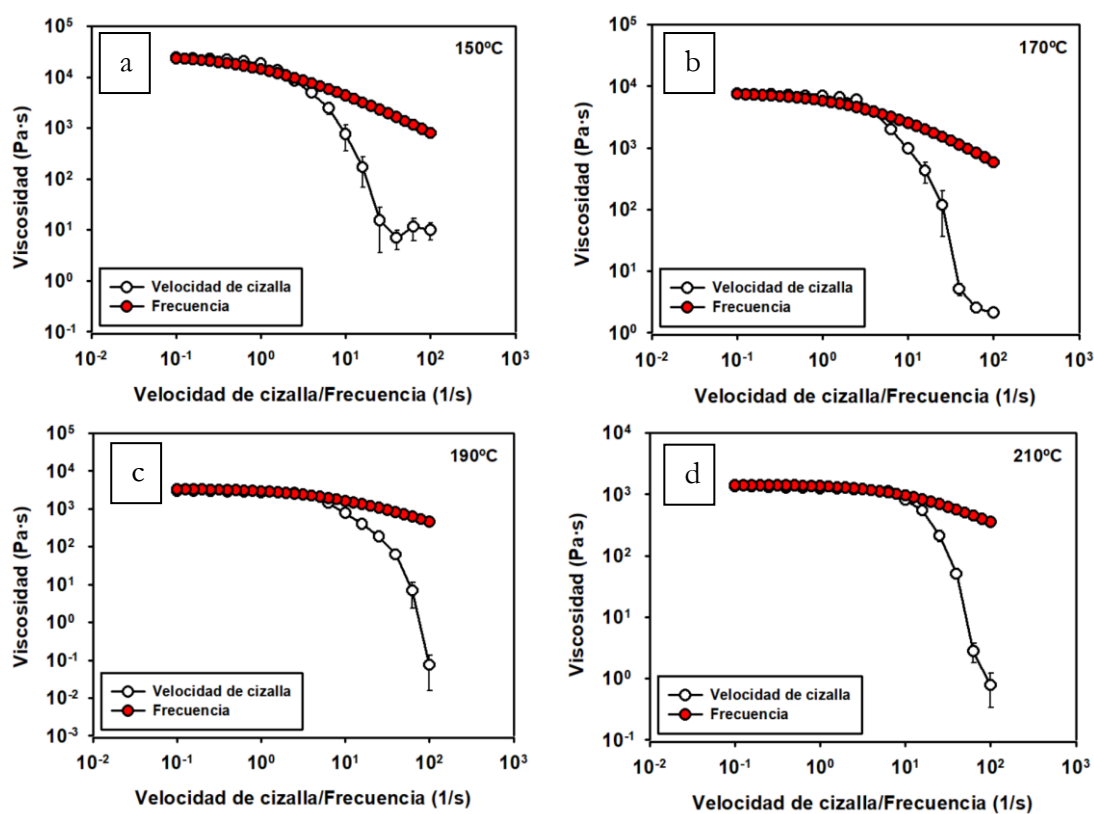


Figura 117. Correlaciones de Cox-Merz de la muestra PLA en el rango de temperaturas de 150 a 210 °C.

En la Tabla 37 se recopilan los rangos de velocidad de cizalla y frecuencia a los cuales la regla de Cox-Merz se cumple. En el caso del PLA, esta regla se cumple por debajo de  $1 \text{ s}^{-1}$  en todo el rango de temperatura estudiado, sin embargo, para 170 grados el rango se amplía hasta  $4 \text{ s}^{-1}$ , para 190 °C hasta  $5 \text{ s}^{-1}$  y para 210 °C hasta  $10 \text{ s}^{-1}$ . No obstante, no se ha podido establecer que la regla de Cox-Merz se cumpla a elevados gradientes de cizalla en ningún caso. Este hecho establece que el comportamiento Maxwelliano ocurre a baja cizalla, con lo que al usar técnicas de fabricación aditiva se deberá tener en cuenta [266].

Tabla 37. Rango de velocidad de cizalla/frecuencia en el que se presenta superposición de la viscosidad tangencial y la viscosidad compleja en el rango de temperatura de 150 a 210 °C.

Temperatura (°C)	Velocidad de cizalla/Frecuencia (s <sup>-1</sup> )
150	0,01-1,00
160	0,01-3,98
170	0,01-3,98
180	0,01-5,01
190	0,01-5,01
200	0,01-6,30
210	0,01-10,0

#### 4.1.1.8.2. Estudio reológico de los materiales PLP, PGO y PGL.

Una vez estudiada la matriz polimérica, se estudian los diferentes nanocomposites para ver el grado en que las propiedades viscoelásticas del PLA han sido modificadas.

En primer lugar se determina la región de viscoelasticidad lineal (LVR). Ésta se determinó mediante experimentos oscilatorios con frecuencia constante de 1 Hz y amplitud variable, de forma análoga al polímero sin aditivo, en el rango de temperatura de 110 a 170 °C. Se escogió este rango de temperaturas porque es el rango al que se va a exponer el polímero durante el procesado y el estudio del mismo. En la Tabla 38 se pueden encontrar los resultados obtenidos. A partir de estos se fijó el valor de deformación de 1% para realizar los ensayos de barrido de frecuencia e investigar el comportamiento viscoelástico de las muestras.

Tabla 38. Región viscoelástica lineal para PLA, PLP, PGO y PGL a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	PLA	PLP	PGO	PGL
110	0,01-25%	0,01-100%	0,01-100%	0,01-100%
130	0,01-100%	0,01-100%	0,01-100%	0,1-100%
150	0,01-4%	0,01-100%	0,05-100%	0,1-100%
170	0,01-25%	0,1-100%	0,1-100%	0,2-100%

Para evaluar el comportamiento viscoelástico se realizaron ensayos de barrido de frecuencia a 110, 130, 150 y 170 °C con una deformación constante del 1%. El tiempo de los experimentos se fijó en menos de 20 minutos para evitar la degradación de las muestras a altas temperaturas, de acuerdo al estudio de estabilidad térmica de la sección anterior (Figura 108).

En la Figura 118 se muestran los barridos de frecuencia de cada uno de los nanocomposites en el rango de temperatura comentado. Como se puede observar las propiedades viscoelásticas disminuyen con la adición de los diferentes aditivos, cosa que no ocurría en los ensayos de amplitud. Es en la muestra PGL, que contiene ambos aditivos de forma simultánea, en la que se ve una mayor modificación de  $G'$  y  $G''$ . Entre el óxido de grafeno y el líquido iónico, es el líquido iónico el aditivo que menos modifica las propiedades viscoelásticas del PLA cuando se añade en solitario. En todos los casos, a

bajas frecuencias el módulo de almacenamiento fue más dominante, pero con el aumento de la frecuencia el módulo de pérdida aumentó hasta un punto de cruce, excepto para la muestra PGL, debido a que la incorporación de ambos aditivos de forma simultánea genera una mayor lubricación interna entre las cadenas, aumentando la movilidad de las mismas, siendo el módulo elástico superior al viscoso en todo el rango estudiado.

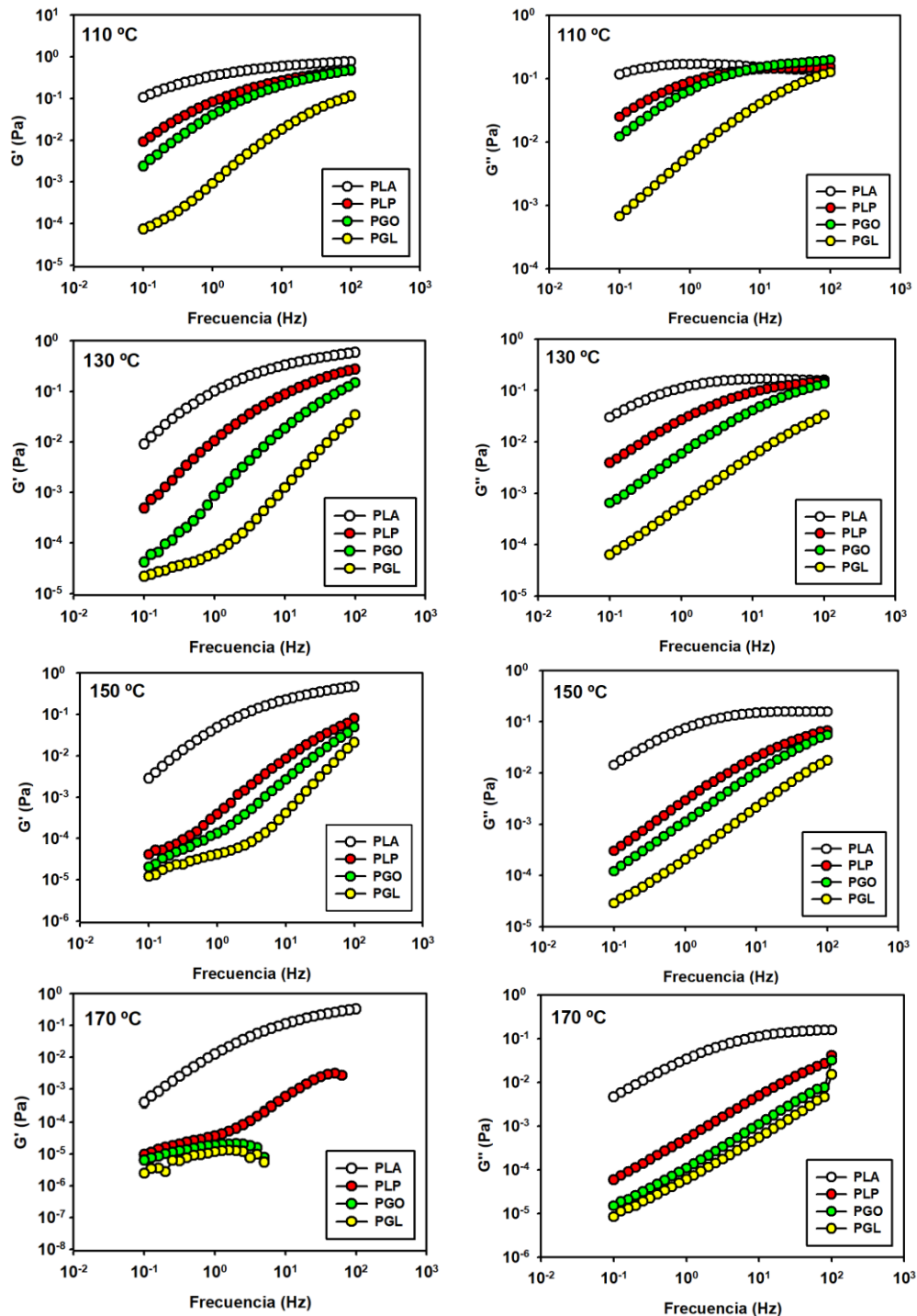


Figura 118. Barridos de frecuencia a diferentes temperaturas para las muestras PLA, PLP, PGO y PGL.

Como se hizo anteriormente con el PLA puro, se calcularon los tiempos de relajación para el PLA modificado. Estos valores se calculan como la inversa del valor de la frecuencia en el punto en el que  $G'$  y  $G''$  se cruzan. En la Figura 119 se observa que al aumentar la

temperatura el tiempo de relajación disminuye, debido a que, a mayor temperatura, la movilidad de las moléculas de la matriz polimérica es mayor, de manera que la matriz es capaz de relajarse hasta el estado estacionario en tiempos más cortos. En el caso de la muestra PLP a 170 °C el módulo viscoso fue dominante durante todo el rango de frecuencias de manera que no se produce cruce entre  $G'$  y  $G''$ . La muestra PGO presenta el mismo comportamiento por encima de 150 °C, en cambio la muestra PGL presenta un módulo viscoso superior al módulo elástico en todo el rango de temperaturas debido, como se comentaba anteriormente, al efecto fluidizante de ambos aditivos de forma simultánea en las cadenas del polímero.

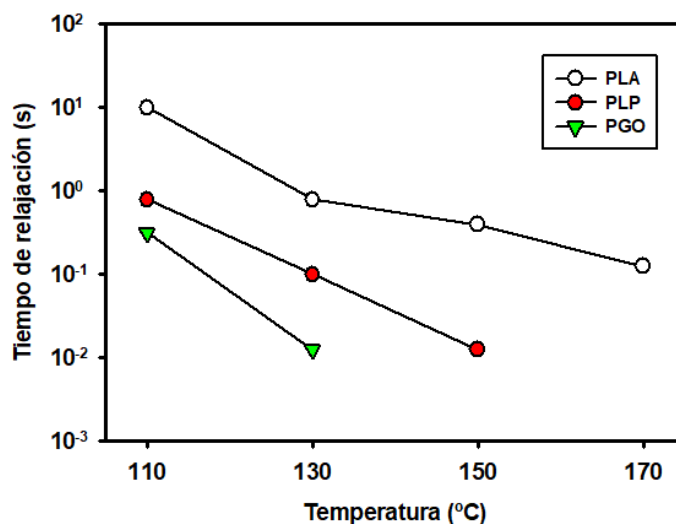


Figura 119. Tiempos de relajación de las muestras PLA, PLP y PGO.

Si se representa la viscosidad compleja, Figura 120, se observa un comportamiento similar, presentando los mayores valores de viscosidad la muestra de PLA puro y reduciéndose esta con la presencia de los aditivos, siendo la muestra PGL la que menor viscosidad presenta, mostrando además un comportamiento cuasi-Newtoniano. La muestra de PLA puro presenta un adelgazamiento por cizalla (*shear thinning*) [316], [328], que se observa también en las muestras modificadas. Este comportamiento se da cuando el polímero actúa como un fluido no newtoniano, disminuyendo su viscosidad bajo un esfuerzo cortante.

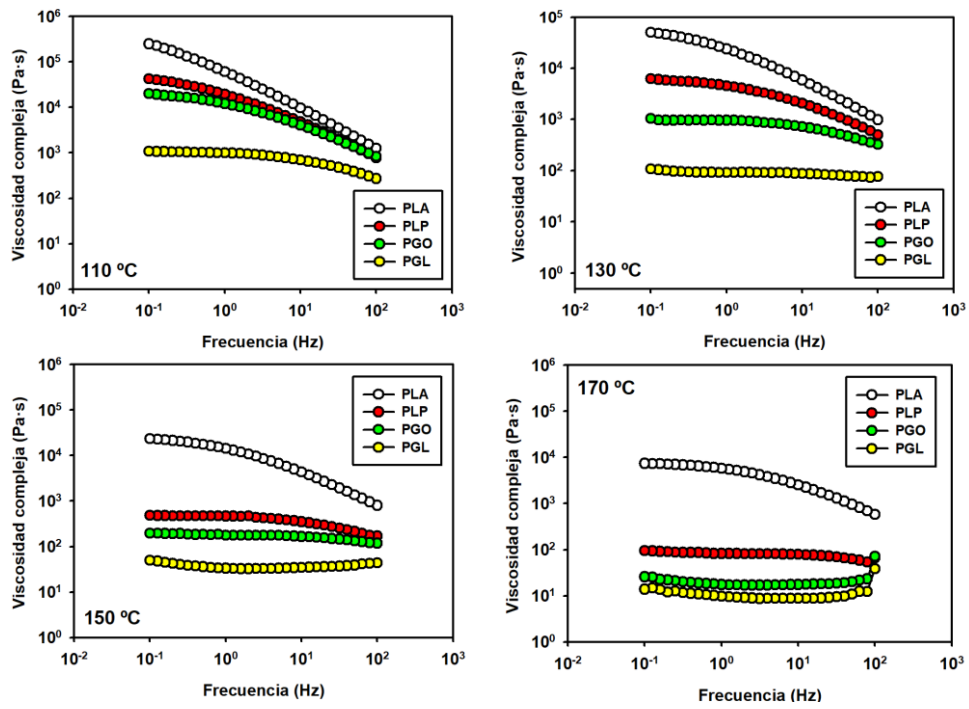


Figura 120. Viscosidad compleja a diferentes temperaturas de las muestras PLA, PLP, PGO y PGL.

## 4.2. Modificación de una matriz de PLA con diferentes líquidos iónicos

Tras observar los resultados obtenidos con la modificación del polímero con el líquido iónico Hexafluorofosfato de 1-butil-1-metilpirrolidinio (LPI104), se modificó el PLA RXP 7503 NATURAL con cinco líquidos iónicos diferentes. Cuatro líquidos iónicos apróticos, Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio (LP104), Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio (LP106), Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio (L104) y Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio (L106) y un líquido iónico prótico, el Salicilato de bis(2-hidroxietil)amonio (DSa). Estos, a diferencia del LPI104, son líquidos a temperatura ambiente. La obtención de estos nuevos materiales se puede encontrar en el apartado 3.3.2.2.

El objetivo es estudiar cómo estos líquidos iónicos modifican las propiedades tribológicas de la matriz polimérica, haciendo una comparativa entre el polímero modificado, el polímero puro sin lubricación y el polímero puro con los líquidos iónicos aplicados superficialmente como lubricantes externos.

### 4.2.1. Caracterización de los líquidos iónicos y los nuevos materiales

Mediante la caracterización se observa en qué medida se han visto modificadas las propiedades del material base con la incorporación de los líquidos iónicos. Las técnicas utilizadas son TGA, DSC, FTIR, RAMAN, UV y reología.

#### 4.2.1.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para estudiar las temperaturas de degradación de los diferentes líquidos iónicos, del PLA, y de los nuevos materiales, se realiza un análisis termogravimétrico. El análisis se realizó desde temperatura ambiente hasta 800 °C, de manera dinámica, a 10 °C/min, en atmósfera de nitrógeno, con un caudal de 50 ml/min, tal y como se describe en la sección 3.3.5.7.

En la Figura 121a se presentan los termogramas de los diferentes líquidos iónicos. En la Figura 121b se presentan los termogramas de PLA sin modificar y modificado con los distintos líquidos iónicos.

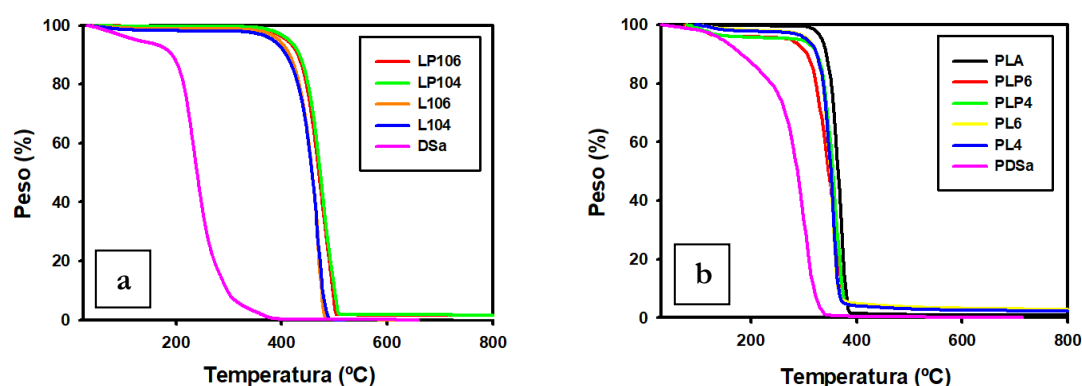


Figura 121. Análisis termogravimétrico de: a) líquidos iónicos; b) PLA puro y modificado con los distintos líquidos iónicos.

En el caso de los líquidos iónicos apróticos, estos presentan mayor estabilidad térmica que el PLA. No ocurre lo mismo con el líquido iónico prótico, el cual comienza a degradarse

mucho antes que el resto. Esta caída que presenta nada más comenzar a subir la temperatura se debe posiblemente al contenido de agua del mismo.

Del análisis termogravimétrico se pueden obtener las diferentes temperaturas de degradación del material, temperaturas a las cuales el material ha perdido un 25% en peso ( $T_{75\%}$ ), 50% en peso ( $T_{50\%}$ ), 70% en peso ( $T_{30\%}$ ), 80% en peso ( $T_{20\%}$ ) y 90% en peso ( $T_{10\%}$ ). En la Tabla 39 se presentan las temperaturas de degradación de los diferentes líquidos iónicos. Se puede ver que todos los líquidos iónicos apróticos presentan temperaturas de degradación superiores a la del PLA. No ocurre lo mismo con el líquido iónico prótico.

Tabla 39. Temperaturas de degradación de los diferentes líquidos iónicos.

	LP106	LP104	L106	L104	DSa
$T_{75\%}$ (°C)	447,8	451,1	434,9	433,5	225,38
$T_{50\%}$ (°C)	466,2	468,8	453,3	453,3	246,63
$T_{30\%}$ (°C)	478,9	480,8	463,7	462,5	265,58
$T_{20\%}$ (°C)	485,8	488,1	465,7	468,7	281,32
$T_{10\%}$ (°C)	492,2	495,9	471,2	473,1	307,10

En la Tabla 40 se presentan las temperaturas de degradación de la matriz polimérica sin modificar y una vez modificada con cada uno de los diferentes líquidos iónicos. Se puede ver que ninguno de los líquidos iónicos aumenta la temperatura de degradación, siendo la muestra PDSa la que menores temperaturas de degradación presenta, posiblemente debido a los altos porcentajes de contenido en agua que tiene este líquido iónico.

Tabla 40. Temperaturas de degradación de la matriz polimérica sin modificar y modificada con cada uno de los líquidos iónicos.

	PLA	PLP6	PLP4	PL6	PL4	PDSa
$T_{75\%}$ (°C)	351,5	322,1	336,2	333,5	333,2	263,18
$T_{50\%}$ (°C)	361,3	341,6	348,9	344,2	343,9	296,86
$T_{30\%}$ (°C)	367,5	353,8	357,6	350,7	350,6	312,24
$T_{20\%}$ (°C)	370,8	359,7	361,9	354,3	354,2	319,43
$T_{10\%}$ (°C)	374,9	367,3	367,6	359,6	359,1	328,84

Pese al descenso en todas las temperaturas de degradación, todas son suficientemente altas como para realizar la extrusión y el posterior moldeo por compresión de los materiales sin que exista de gradación térmica.

#### 4.2.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con el objetivo de ver cómo se modifican las propiedades térmicas del PLA con la adición de los líquidos iónicos, se realiza la calorimetría diferencial de barrido. El programa utilizado se puede encontrar en la sección 3.3.5.6.

En la Figura 122 se muestran los diferentes DSC de la matriz de PLA y las muestras de PLA modificado. Se puede ver que ninguna de las muestras presenta cristalización en frío ni fusión. Las temperaturas de transición vítrea, salvo en el caso del PDSa, permanecen inalteradas.



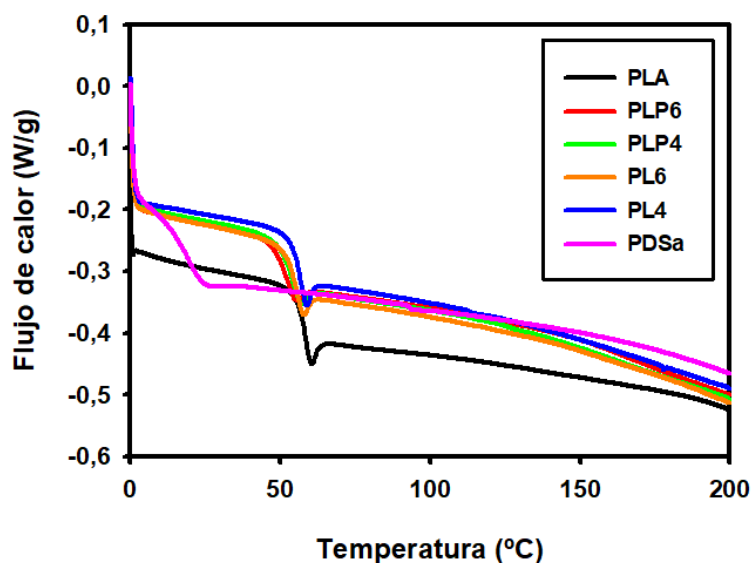


Figura 122. Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) del PLA y los PLA modificados.

En la Tabla 41 se exponen las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ). Se puede observar que con la incorporación de los líquidos iónicos apróticos, la variación de la  $T_g$  no es significativa, estando todos los valores en torno a los 50 °C. En el caso del líquido iónico prótico se observa un descenso de la  $T_g$ , el cual se debe tener en cuenta a la hora de procesar este material, ya que la transición vítrea se encuentra por debajo de la temperatura ambiente.

Tabla 41. Temperatura de transición vítrea y capacidad calorífica específica de la matriz polimérica PLA sin modificar y modificada con cada uno de los líquidos iónicos

	PLA	PLP6	PLP4	PL6	PL4	PDSa
$T_g$ (°C)	55,27	49,97	52,20	53,73	55,17	17,92

#### 4.2.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Mediante espectroscopía infrarroja se estudiaron, en primer lugar, cada uno de los líquidos iónicos, y posteriormente, el PLA junto con las muestras modificadas. El objetivo es observar la interacción entre los líquidos iónicos y la matriz polimérica. Esto es posible conociendo los picos característicos de cada uno de los líquidos iónicos y de la matriz polimérica y observando si en el FTIR de las muestras modificadas aparecen estos picos.

En la sección 4.1.1.3. se puede encontrar el espectro infrarrojo del PLA puro (Figura 101a) y la asignación de los picos característicos (Tabla 27).

Se analizaron los líquidos iónicos por separado. En primer lugar, los líquidos iónicos apróticos. La asignación de los picos se hizo en función del anión ya que como se puede observar a continuación, presentan espectros prácticamente idénticos entre ellos. En la Figura 123 se presentan los espectros de los líquidos iónicos apróticos. Se puede observar que en el caso de los líquidos iónicos con el anión hexafluorofosfato (LP106 y LP104) (Figura 123a), sus picos más característicos se encuentran a 814, 871, 2877 y 2964  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a P-F del anión  $\text{PF}_6$ , al anillo imidazolio y a las vibraciones simétricas y

asimétricas del grupo  $\text{CH}_3$ , respectivamente. Aparecen además dos picos a  $1574$  y  $1168\text{ cm}^{-1}$  los cuales se deben a  $\nu(\text{C-N})$  y  $\nu(\text{C-H})$  del anillo de imidazolio. En el caso de los líquidos iónicos apróticos con anión tetrafluoroborato (L106 y L104) (Figura 123b), los picos más característicos se encuentran a  $1574$ ,  $1168$  y  $1061\text{ cm}^{-1}$ , los cuales se deben a  $\nu(\text{C-N})$  y  $\nu(\text{C-H})$  del anillo de imidazolio y al grupo  $\text{BF}_4^-$ , respectivamente.

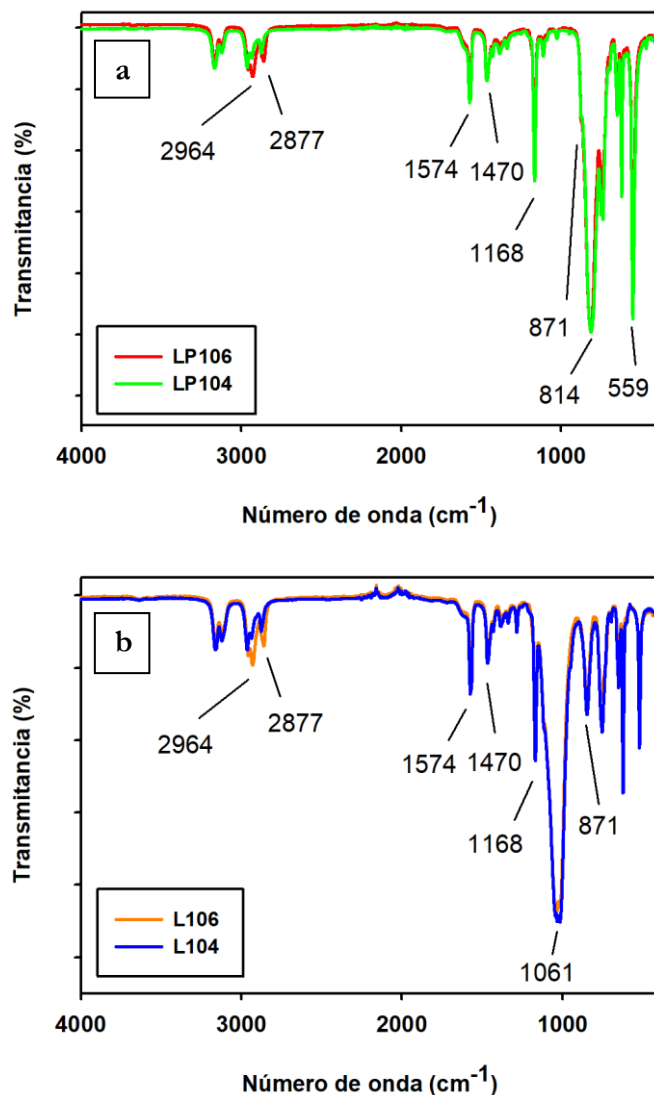


Figura 123. Espectro FTIR de los líquidos iónicos apróticos: a) LP106 y LP104; b) L106 y L104.

En la Tabla 42 se recogen los picos más característicos de los líquidos iónicos apróticos y sus asignaciones.

Tabla 42. Asignación de los picos del FTIR de los líquidos iónicos apróticos LP106, LP104, L106 y L104

LP106, LP104		L106, L104	
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
2964	C-H [303], [304] CH <sub>3</sub> [303], [304]	2964	C-H [303], [304] CH <sub>3</sub> [303], [304]
2877	CH <sub>3</sub> [302]	2877	CH <sub>3</sub> [302]
1574	$\nu$ (C-N) [331]	1574	$\nu$ (C-N) [331]
1470	CH <sub>2</sub> [303] CH <sub>3</sub> [304], [308]	1470	CH <sub>2</sub> [303] CH <sub>3</sub> [304], [308]
1168	$\nu$ (C-H) [331]	1168	$\nu$ (C-H) [331]
871	P-F [303]	1061	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> [332]
814	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> [304], [311] C-H [311]	871	P-F [303]
559	F-P-F PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> [312]		

En la Figura 124 se presenta el espectro FTIR del líquido iónico prótico DSA. Los picos más característicos de este líquido iónico se encuentran en 3278, 2931 y 2838 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a los enlaces N-H, O-H y C-H, respectivamente. Por debajo de 1700 cm<sup>-1</sup> el líquido iónico presenta elevada actividad.

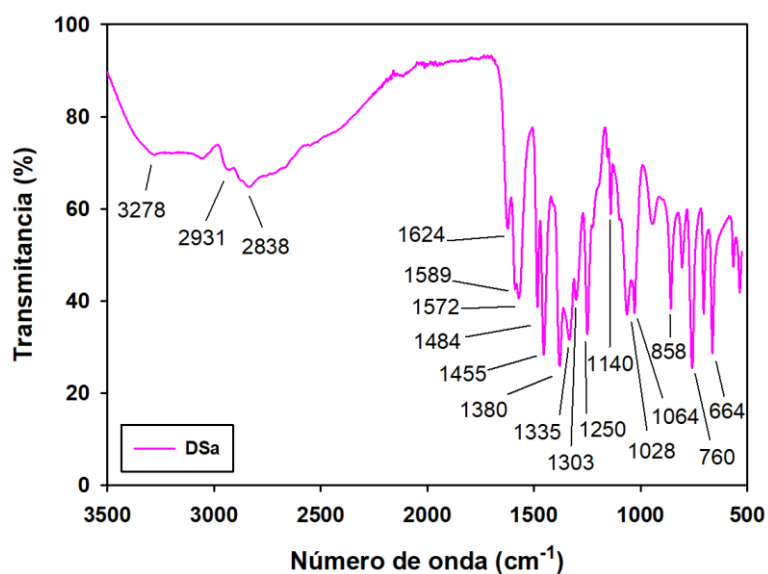


Figura 124. Espectro FTIR de la muestra de líquido prótico DSA.

En la Tabla 43 se pueden ver las asignaciones de cada uno de los picos.

Tabla 43. Asignación de los picos del espectro FTIR del líquido iónico práctico DSa.

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3278	N-H y O-H [333]
2931, 2838	C-H [333]
1624, 1572, 1380	Carboxilato $\text{COO}^-$ [334]
1589, 1484	Anillo bencénico C-C [334]
1455	O-H [333]
1335	Grupo fenólico [334]
1303	Grupo carboxilato C-OH [334]
1250, 1140	C-N [333]
1064-1028	C-O [333]
858	N-H [333]
760, 664	=C-H [334]

Una vez analizado el polímero puro y cada uno de los líquidos iónicos por separado y conocidos sus picos característicos, se analizan las muestras de polímero modificado con el objetivo de observar si aparecen los picos de los líquidos iónicos o nuevos picos en las nuevas muestras. En la Figura 125 se pueden ver los diferentes espectros FTIR de las muestras modificadas.

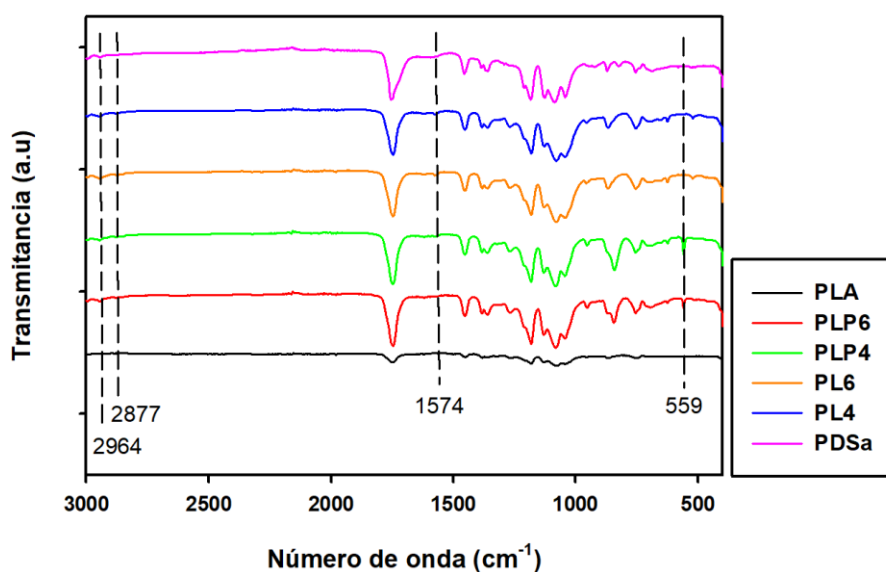


Figura 125. Espectros FTIR de las muestras de PLA y PLA modificado con los distintos líquidos iónicos.

Se puede observar que en los espectros del PLA modificado aparecen ciertos picos característicos de los líquidos iónicos como son el pico a  $2964 \text{ cm}^{-1}$ , característico del  $\text{CH}_3$  simétrico, el pico a  $2877 \text{ cm}^{-1}$ , del  $\text{CH}_3$  asimétrico y el pico a  $1574 \text{ cm}^{-1}$ , el cual se debe al  $\nu(\text{C-N})$  y  $\nu(\text{C-H})$  del anillo de imidazolio. En  $559 \text{ cm}^{-1}$  aparece un pico que solo es visible en las muestras PLP6 y PLP4, característico del F-P-F del  $\text{PF}_6$ , lo cual explica por qué solo aparece en estas dos muestras. La aparición de estos picos es un indicador de que los líquidos iónicos se han incorporado a la matriz polimérica de forma efectiva.

#### 4.2.1.4. Espectroscopía Raman

Con la ayuda de la espectroscopía Raman se pueden obtener los picos característicos de cada una de las muestras por separado y ver si estos aparecen en las muestras modificadas, observando si existe o no interacción entre la matriz polimérica y los líquidos iónicos.

En el apartado 4.1.1.4. se puede ver el espectro Raman del PLA puro (Figura 103a) y la asignación de cada uno de los picos (Tabla 28).

Se estudian mediante microscopía Raman los líquidos iónicos. En la Figura 126 se pueden observar los espectros de los líquidos iónicos apróticos, los de anión hexafluorofosfato, LP106 y LP104 (Figura 126a) y los de anión tetrafluoroborato, L106 y L104 (Figura 126b). Los picos más característicos se encuentran en 3158, 2973 y 742  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes al estiramiento del C-H y del  $\text{CH}_3$  y la flexión del C-H fuera del plano, respectivamente.

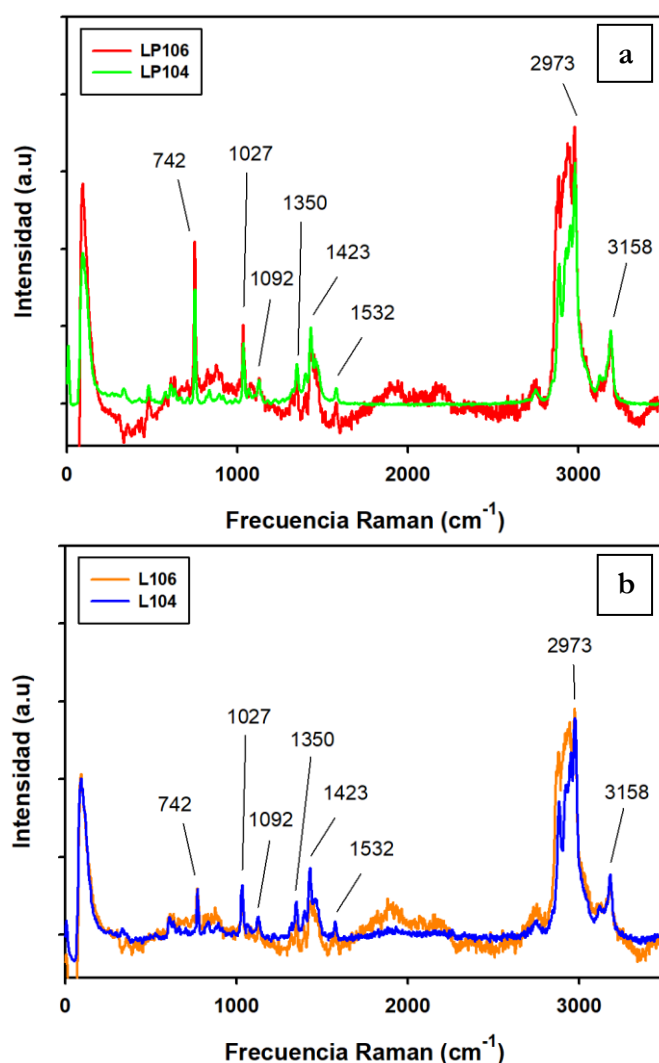


Figura 126. Picos característicos del espectro Raman de los líquidos iónicos apróticos: a) LP106 y LP104; b) L106 y L104.

En la Tabla 44 se observa la asignación de cada uno de los picos señalados.

Tabla 44. Asignación de los picos del espectro Raman de los líquidos iónicos LP106, LP104, L106 y L104.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3158	Estiramiento C-H [335]
2973	Estiramiento CH <sub>3</sub> [335]
1532	Anillo R1 [335]
1423	Flexión CH <sub>3</sub> [335]
1350	Anillo R3 [335]
1092	Flexión de C-H en el plano [335]
1027	Deformación CH <sub>3</sub> [335]
742	Flexión de C-H fuera del plano [335]

Por último se analiza el espectro Raman del líquido iónico prótico DSa. En la Figura 127 se observa el espectro Raman del DSa con los principales picos señalados. Los picos más característicos se encuentran en 3072, 2967 y 2895 cm<sup>-1</sup>, correspondientes al C-H, -CH<sub>2</sub>- asimétrico y -CH<sub>2</sub>- simétrico, respectivamente. A bajas frecuencias Raman este líquido iónico presenta alta actividad.

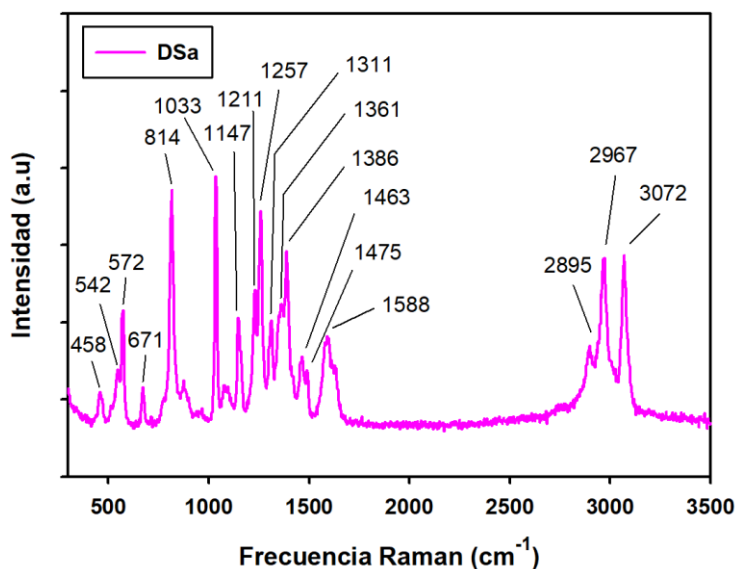


Figura 127. Espectro Raman del líquido iónico prótico DSa.

En la Tabla 45 se encuentra la asignación de cada uno de los picos del espectro del DSa.

Tabla 45. Asignación de los principales picos del espectro Raman del líquido iónico prótico DSA.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3072	C-H [336]
2967	-CH <sub>2</sub> - asimétrico [337]
2895	-CH <sub>2</sub> - simétrico [337]
1588, 1475, 1311	C-C [336]
1463	-CH <sub>2</sub> - longitudinal [337]
1386	COO <sup>-</sup> [336]
1361, 542	Grupo fenólico latitudinal [336]
1257	Grupo fenólico radial [336]
1211, 1033, 814	C-H longitudinal [336]
1147, 458	C-C latitudinal [336]
671, 572	C-C longitudinal [336]

En la Figura 128 se observan los espectros Raman de las muestras de PLA modificado. Se puede apreciar que todos los espectros son similares, no apareciendo picos característicos de los líquidos iónicos en el espectro del PLA. Ocurría algo similar en la sección 4.1.1.4., donde en los espectros Raman de las muestras modificadas, además del espectro del PLA, solo aparecían los picos correspondientes a las nanopartículas, no apareciendo los de los líquidos iónicos.

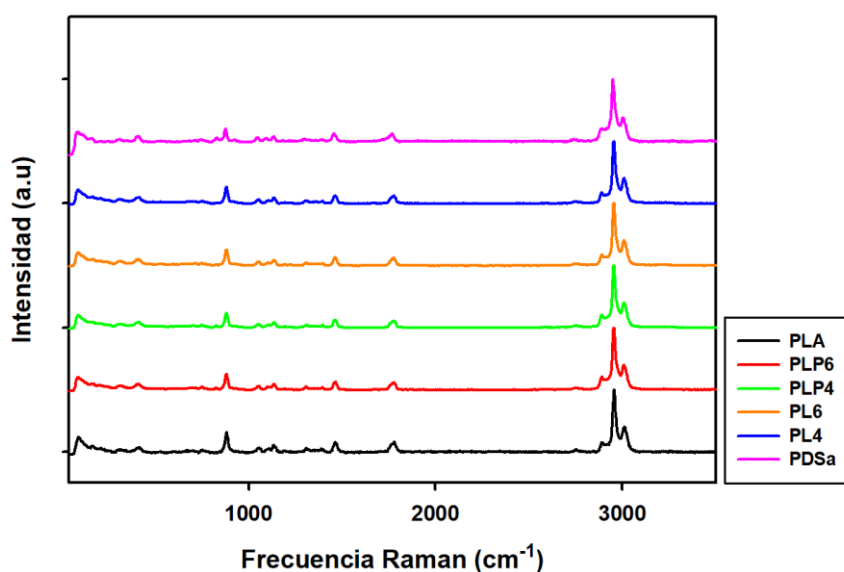


Figura 128. Espectros Raman de las muestras de PLA y PLA modificado con los diferentes líquidos iónicos.

#### 4.2.1.5. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV)

Se realizó un estudio mediante espectroscopía ultravioleta-visible de los diferentes líquidos iónicos para conocer la influencia que tendrán cada uno de estos en el color y la turbidez de la matriz polimérica. Estos ensayos se realizaron durante la estancia en la Østfold University College (HIØF), en Fredrikstad, Noruega.

El estudio permitió conocer el rango en el que los líquidos iónicos presentan una mayor coloración. En la Figura 129 se muestran los resultados del estudio realizado en todo el rango de longitud de onda del equipo, de 190 a 1100 nm. Se puede observar que todo el

rango de coloración se centra en el ultravioleta, por debajo de 400 nm y que la absorbancia es más bien baja, de manera que podemos afirmar que estos líquidos iónicos no presentan una gran coloración.

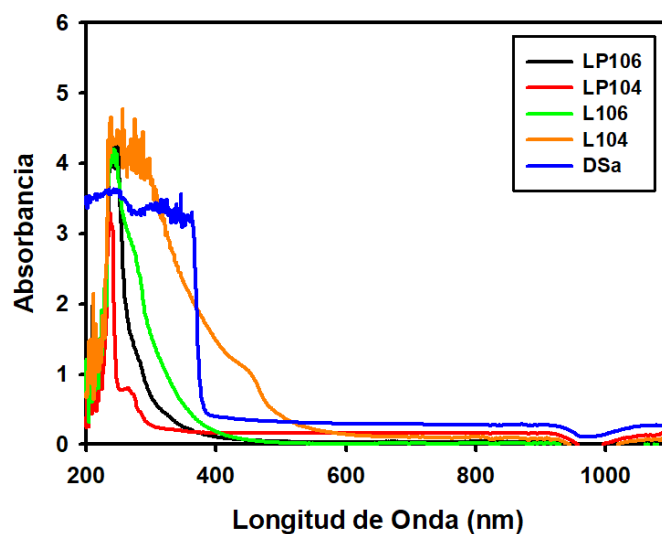


Figura 129. Espectro ultravioleta-visible de los diferentes líquidos iónicos estudiados.

#### 4.2.2. Estudio reológico de los líquidos iónicos utilizados

Las propiedades viscoelásticas de un líquido iónico son de elevada importancia de cara a realizar un estudio tribológico, de manera que se realizó un estudio reológico de los líquidos iónicos utilizados. Este estudio reológico se realizó en la Østfold University College (HIØF), en Noruega.

En primer lugar, se realizaron ensayos de flujo con el objetivo de ver cómo varía la viscosidad de cada uno de los líquidos iónicos en función del gradiente de cizalla. En la Figura 130 se puede ver la representación de la viscosidad frente al gradiente de cizalla.

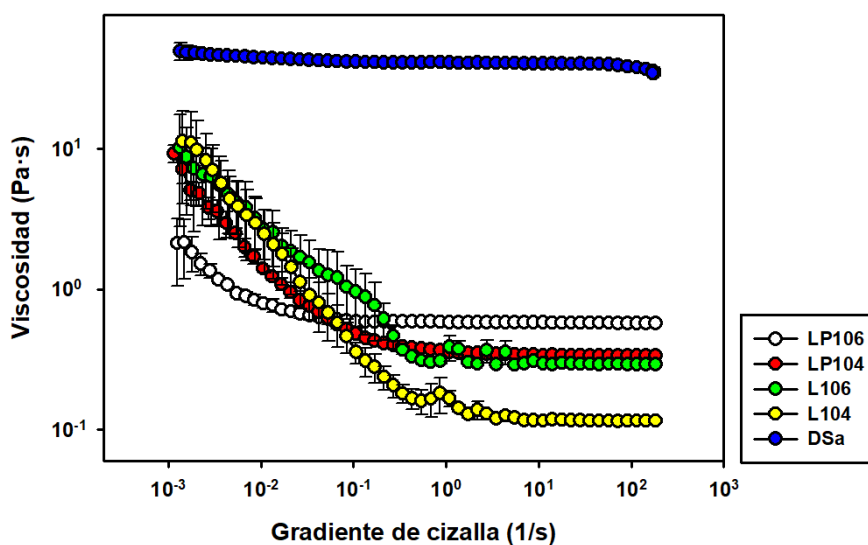


Figura 130. Variación de la viscosidad con el gradiente de cizalla de los diferentes líquidos iónicos.



Se puede ver que entre los líquidos iónicos apróticos, los de anión hexafluorofosfato, LP106 y LP104, presentan mayor viscosidad que los líquidos iónicos de anión tetrafluoroborato, L106 y L104 a altos valores de cizalla. Esto es debido a que el anión hexafluorofosfato es más voluminoso y tiene mayor capacidad de interacción con los cationes, o lo que es lo mismo, presenta mayor número de interacciones electrostáticas, por lo tanto la estructura formada ejerce mayor resistencia al flujo de cizalla, y por consiguiente, presenta una mayor viscosidad [338], [339].

En cuanto a la influencia del catión, se puede ver que el catión con el radical hexilo, presente en los líquidos iónicos LP106 y L106, presenta mayor viscosidad que el catión con el radical butilo, presente en los líquidos iónicos LP104 y L104. La longitud de la cadena alquílica del imidazolio influye en las interacciones catión-catión, reforzando las interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Cuanto más larga es la cadena, mayor es el número de interacciones hidrofóbicas, resultando una estructura más estable. De ahí que el catión que contiene la cadena de 6 átomos de carbono presente una estructura más estable que el catión que contiene una cadena más corta [340], [341].

Existe claramente una zona no Newtoniana, por debajo de  $10 \text{ s}^{-1}$  de gradiente de cizalla y una zona newtoniana, a partir de este valor. Este comportamiento se denomina adelgazamiento por cizalla (*shear thinning*). La viscosidad comienza a bajar con el aumento del gradiente de cizalla, hasta que llega un punto en que la estructura no permite reducir más la viscosidad y se estabiliza. Para evaluar más concienzudamente esta zona se utiliza el modelo es Ostwald-de-Waele ajustando los datos a la ecuación 5 donde  $\tau$  es el esfuerzo,  $\dot{\gamma}$  es el gradiente de cizalla,  $K$  es un pre-factor con unidades de viscosidad y  $n$  es la desviación respecto al comportamiento Newtoniano, tomando valores entre 0 y 1, siendo 1 un fluido Newtoniano.

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{Eq. 5})$$

En la Tabla 46 se recogen los parámetros de Ostwald-de-Waele para los líquidos iónicos utilizados. Los líquidos iónicos con un mayor adelgazamiento por cizalla son los líquidos iónicos de anión tetrafluoroborato (L106 y L104). Esto significa que es más probable que su estructura se vea alterada con el aumento del gradiente de cizalla, lo cual concuerda con las bajas interacciones electrostáticas. Por otro lado, los líquidos iónicos LP106 y DSa son los que menos reducida ven su viscosidad con el gradiente de cizalla, observándose en ambos casos un valor de  $n$  muy próximo a 1, el cual se corresponde con fluidos Newtonianos.

Tabla 46. Parámetros de Ostwald-de-Waele para los líquidos iónicos.

Líquido iónico	$K \text{ (Pa}\cdot\text{s)}$	$n$
LP106	0,657	0,928
LP104	0,543	0,776
L106	0,622	0,696
L104	0,310	0,597
DSa	0,024	0,983

El líquido iónico prótico DSa es el que presenta la mayor viscosidad de todos los líquidos iónicos utilizados, con valores muy superiores a los líquidos iónicos apróticos. La

viscosidad de este no varía con el gradiente de cizalla, presentando un comportamiento prácticamente Newtoniano en todo el rango de gradiente de cizalla estudiado.

Por último, se realizó un barrido de temperatura para ver como varía la viscosidad de cada uno de estos líquidos iónicos con la temperatura. Se realizó en el rango máximo del equipo, de 25 a 100 °C. Los ensayos se realizaron a una velocidad de cizalla constante de 50 s<sup>-1</sup>. En la Figura 131 se representa la variación de la viscosidad con la temperatura para cada uno de los líquidos iónicos utilizados.

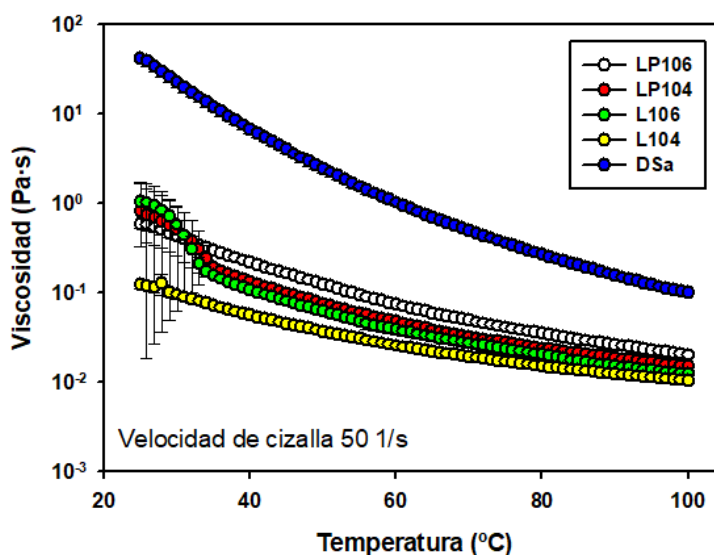


Figura 131. Variación de la viscosidad con la temperatura para cada uno de los líquidos iónicos estudiados.

Se puede ver que, en todos los líquidos iónicos hay un descenso claro de la viscosidad conforme aumenta la temperatura, lo que se debe a la relajación de la estructura del líquido iónico con la temperatura. Esta dependencia se corresponde con la ecuación de Arrhenius (ecuación 6), en la que la viscosidad y la temperatura están inversamente relacionadas.

$$\eta = A \cdot e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (\text{Eq. 6})$$

Utilizando la ecuación de Arrhenius se obtienen dos valores, A (Pa·s), que es una constante preexponencial que indica la viscosidad que tendrían cada una de las muestras a temperatura infinita y  $E_a$  (J/mol), que es la energía de activación de la muestra, o lo que es lo mismo, la resistencia que opone la muestra a disminuir su viscosidad con la temperatura. Son dos valores de elevado interés a la hora de realizar un estudio tribológico, ya que aportan información de cómo se comportará la muestra ante un aumento de la temperatura y cuanto nos costará reducir su viscosidad en caso de necesitarlo. El líquido iónico prótico DSa es el que presenta mayores valores de  $E_a$ , debido a que las interacciones anión-cación que presenta son mayoritariamente electrostáticas. En la Tabla 47 se muestra el valor de la constante preexponencial y la energía de activación de cada uno de los líquidos iónicos, obtenidas utilizando la ecuación de Arrhenius. Valores altos de  $E_a$  están relacionados con variaciones bajas de la viscosidad con la temperatura. El DSa es el líquido iónico que menos ve afectada su viscosidad por la temperatura debido a que es un líquido iónico prótico con interacciones coulómbicas predominantes que se ven menos afectadas por el

aumento de temperatura que los enlaces de hidrógeno. En el caso de la serie aprótica, el mayor tamaño del anión  $\text{PF}_6^-$  favorece las interacciones coulombicas y se obtienen mayores valores de  $E_a$  para LP104 y LP106 frente a L104 y L106 (que contienen aniones  $\text{BF}_4^-$ ). Por otro lado, cuando la cadena alquílica en el catión imidazol se incrementa de 4 a 6 átomos, se observan valores mayores de  $E_a$  debido a interacciones más estables, como se ha visto con el comportamiento en estado estacionario. El líquido iónico prótico DSA es el que presenta mayores valores de  $E_a$ , debido a que las interacciones anión-catión que presenta este líquido iónico son mayoritariamente electrostáticas.

Tabla 47. Valores de las constantes de la ecuación de Arrhenius para cada uno de los líquidos iónicos.

	<b>A (Pa·s)</b>	<b><math>E_a</math> (kJ/mol)</b>
LP106	$2,6 \cdot 10^{-8}$	41,5
LP104	$9,4 \cdot 10^{-8}$	36,7
L106	$7,8 \cdot 10^{-8}$	36,6
L104	$5,2 \cdot 10^{-7}$	30,2
DSA	$2,8 \cdot 10^{-12}$	74,3

#### **4.2.3. Estudio tribológico de los nuevos nanocomposites de PLA modificados con líquidos iónicos**

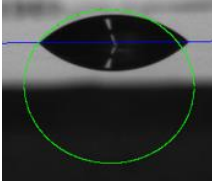
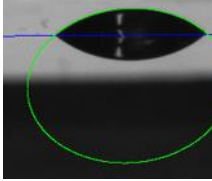
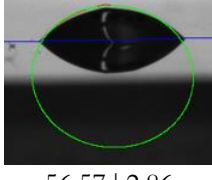
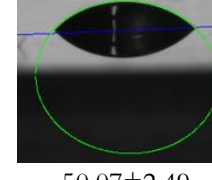
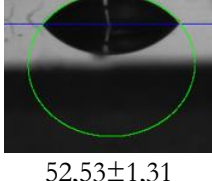
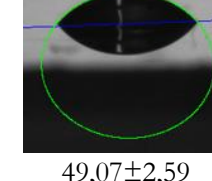
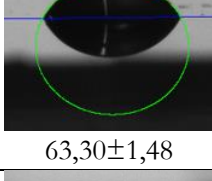
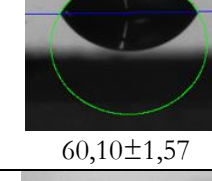
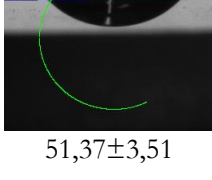
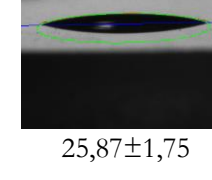
Se ha realizado un estudio tribológico de los diferentes líquidos iónicos y materiales preparados, con el objetivo de ver en qué grado los líquidos iónicos mejoran las propiedades tribológicas del PLA puro. Se realizaron dos tipos de ensayos tribológicos diferentes: de deslizamiento lineal oscilatorio y bajo la configuración punzón sobre disco y se estudió el efecto de los líquidos iónicos sobre las propiedades tribológicas del PLA cuando se incorporan al polímero como aditivos internos, como se ha descrito anteriormente o utilizándolos como lubricante externo, simplemente añadiéndolo sobre el polímero antes de realizar los ensayos.

El material se moldeó en forma de discos para realizar el estudio tribológico utilizando un equipo de moldeo por compresión. El proceso por el que pasó el material para obtener esta forma se puede ver en el apartado 3.3.2.2.3.

##### **4.2.3.1. Medida del ángulo de contacto de los líquidos iónicos sobre la superficie de los discos de PLA.**

Se han realizado medidas del ángulo de contacto de cada uno de los líquidos iónicos utilizados sobre la superficie de los discos de PLA preparados para realizar los ensayos. En la Tabla 48 se observan los ángulos de contacto entre los líquidos iónicos y el disco de PLA en el momento del contacto y transcurridos 5 minutos. El objetivo es estudiar la mojabilidad del PLA con los líquidos iónicos.

Tabla 48. *Ángulos de contacto de los diferentes líquidos iónicos sobre discos de PLA.*

Líquido iónico	Tiempo: 0 min	Tiempo: 5 min
LP106	 52,10±3,90	 42,47±3,69
LP104	 56,57±2,86	 50,07±2,49
L106	 52,53±1,31	 49,07±2,59
L104	 63,30±1,48	 60,10±1,57
DSa	 51,37±3,51	 25,87±1,75

Se puede observar que en los líquidos iónicos apróticos, los que contienen el anión hexafluorofosfato, LP106 y LP104, presentan menores ángulos de contacto, especialmente transcurridos cinco minutos, que los líquidos iónicos de anión tetrafluoroborato, L106 y L104, por lo que se puede afirmar que los líquidos iónicos LP106 y LP104 presentan mayor mojabilidad sobre el disco de PLA que los líquidos iónicos L106 y L104. En cuanto al líquido iónico prótico DSa, éste es el que presenta mayor mojabilidad de todos los ensayados, reduciéndose el ángulo de contacto a la mitad transcurridos 5 minutos. Esto puede deberse a la mayor interacción de las moléculas de DSa con la superficie del polímero.

Atendiendo a los valores de viscosidad se puede ver que, a mayor viscosidad del líquido iónico, mayor mojabilidad, siendo el DSa el líquido con mayor viscosidad y mojabilidad, seguido de los líquidos de anión hexafluorofosfato y finalmente los líquidos de anión tetrafluoroborato.

#### 4.2.3.2. Medida de la dureza de los discos de PLA.

Para conocer las propiedades tribológicas del material es importante conocer la dureza del disco en el que se va a realizar el ensayo, de manera que se mide la dureza Barcol de los discos de PLA.

Las condiciones del ensayo utilizadas se pueden encontrar en la sección 3.2.3.1.

Se seleccionaron cuatro discos de PLA aleatoriamente y se realizaron un total de 10 ensayos en cada uno de estos. Los ensayos se realizaron por ambas caras del disco. En la Tabla 49 se encuentran los valores de dureza obtenidos.

Tabla 49. Valores de dureza para los discos de PLA puro.

	Media
Disco 1	86,4±0,2
Disco 2	86,3±0,4
Disco 3	86,9±0,4
Disco 4	85,9±0,8

Como se puede comprobar, hay buena reproducibilidad del método utilizado para el procesado de las probetas ya que todos los discos presentan durezas similares, en ambas caras, con un rango de desviación estándar muy bajo.

#### 4.2.3.3. Resultados de los ensayos tribológicos de deslizamiento lineal oscilatorio

Con el objetivo de estudiar las propiedades tribológicas del polímero, la influencia de los líquidos iónicos en estas y comparar dichos efectos con la incorporación interna o externa del líquido iónico en el polímero se realizaron, en primer lugar, ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio.

Las condiciones utilizadas en el ensayo se pueden encontrar en el apartado 3.3.8.3.

##### 4.2.3.3.1. Ensayos tribológicos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación externa

En primer lugar, se presentan los resultados de los ensayos tribológicos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación externa. En la Figura 132 se representa la variación del coeficiente de fricción frente a la distancia recorrida para cada una de las muestras. Se puede ver que los líquidos iónicos son lubricantes efectivos para la reducción del coeficiente de fricción del PLA puro. Aunque las diferencias entre los coeficientes de fricción obtenidos para cada uno de los lubricantes no son notables, se puede apreciar que el DSa es el que proporciona un menor coeficiente de fricción, semejante a los obtenidos para los derivados del hexafluorofosfato (LP106 y LP104), mientras que los valores más altos se obtienen para los derivados del tetrafluoroborato (L106 y L104). Esto puede deberse a que el DSa, junto con los líquidos iónicos derivados de hexafluorofosfato, presentan una mayor viscosidad que los de tetrafluoroborato, dando lugar a una capa de contacto más efectiva entre la bola y el PLA.

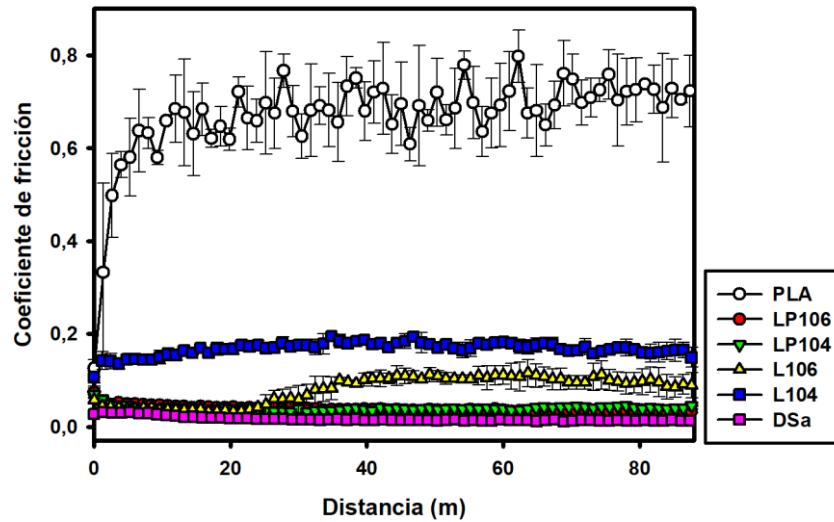


Figura 132. Resultados tribológicos de deslizamiento lineal oscilatorio en ensayos de lubricación externa sobre PLA. En la Tabla 50 se pueden ver los diferentes valores de coeficiente de fricción para cada una de las muestras.

Tabla 50. Coeficientes de fricción de los ensayos de movimiento lineal oscilatorio con lubricación externa.

Lubricante	Coefficiente de Fricción
-	0,673 ± 0,017
LP106	0,038 ± 0,003
LP104	0,039 ± 0,003
L106	0,079 ± 0,007
L104	0,167 ± 0,040
DSa	0,017 ± 0,001

En la Figura 133 se presentan las microfotografías ópticas de las bolas de acero con las que se realizaron los ensayos de lubricación externa. Se puede observar que en ninguna de ellas aparece material adherido tras el ensayo. Solo en el L106 se observa una huella de desgaste, estando el resto libre de daño superficial.

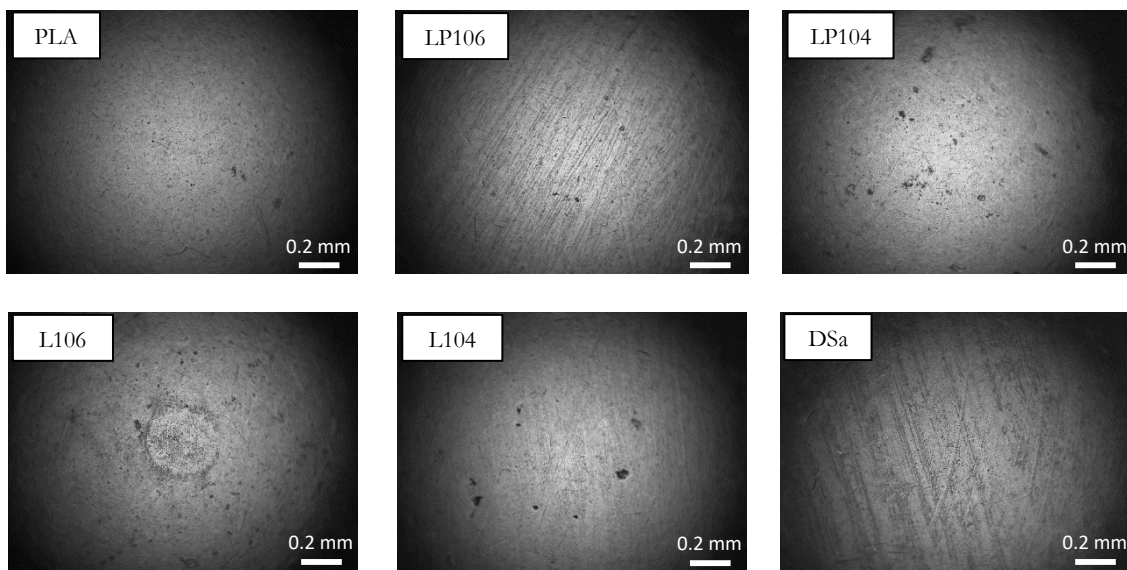


Figura 133. Bolas utilizadas para los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación externa.

En la Figura 134 se presentan la topografía obtenida mediante perfilometría tridimensional de la superficie de las diferentes huellas. Se observa que tras la lubricación con DSA y LP106 no se detecta huella de desgaste. En el caso del LP104 se observa una huella de desgaste muy suave. El desgaste se incrementa al aplicar L106, que da lugar a una huella bastante uniforme. La huella generada sobre el PLA sin lubricación presenta un desgaste muy severo, con un pronunciado efecto *stick-slip*, que también se observa en menor medida en la muestra lubricada con L104. Son estas dos muestras las que presentan un mayor coeficiente de fricción, posiblemente debido al fenómeno *stick-slip* observado. El grado de desgaste está relacionado con los coeficientes de fricción, siendo las muestras lubricadas con los líquidos iónicos L106 y L104 las que muestran un mayor coeficiente de fricción, presentando a su vez mayores huellas de desgaste.

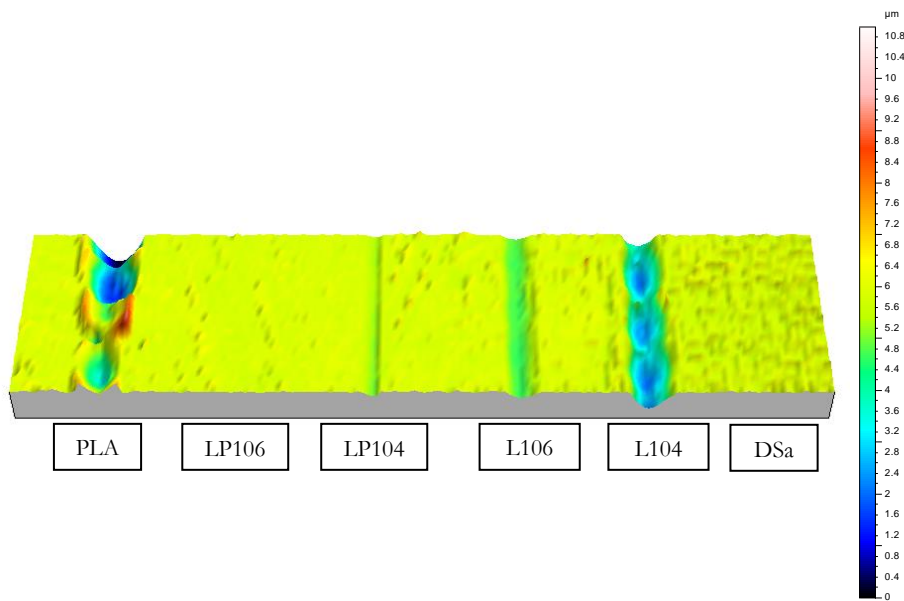


Figura 134. Perfiles 3D de los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio sobre PLA sin lubricación y con lubricación externa.

En la Figura 135 se presentan los perfiles correspondientes a las secciones transversales de las huellas.



Figura 135. Perfiles transversales de las huellas de los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación externa (nótese la escala en nanómetros para LP106 y DSa).

En la Tabla 51 se observan los valores obtenidos del análisis del perfil de las huellas estudiadas en la Figura 135. Se puede ver que las muestras que presentan un menor factor de desgaste son las muestras lubricadas con LP106, LP104 y DSa, las cuales presentan los



menores coeficientes de fricción y a la vez menores volúmenes de desgaste. Las muestras de PLA sin lubricación y las lubricadas con L106 y L104 presentan los coeficientes de fricción más elevados y las mayores tasas de desgaste.

Tabla 51. Análisis del daño superficial de las huellas estudiadas de los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación externa.

	Factor de desgaste (mm <sup>3</sup> /N·m)	Rugosidad (fuera de la huella) (μm)	Rugosidad (dentro de la huella) (μm)
-	(37,1±2,4)10 <sup>-6</sup>	0,112±0,003	0,778±0,071
LP106	(0,9±0,1)10 <sup>-6</sup>	0,116±0,003	0,088±0,002
LP104	(7,5±0,7)10 <sup>-6</sup>	0,096±0,001	0,203±0,012
L106	(23,1±6,5)10 <sup>-6</sup>	0,104±0,002	0,507±0,007
L104	(59,1±4,3)10 <sup>-6</sup>	0,187±0,017	0,993±0,191
DSa	(0,4±0,1)10 <sup>-6</sup>	0,114±0,005	0,136±0,001

En la Figura 136 se presentan las micrografías electrónicas de barrido de las huellas generadas en las muestras de PLA sin lubricación y lubricado con L104, las únicas en las que se puede apreciar daño superficial. En el resto de las muestras, la superficie no ha sufrido daño.

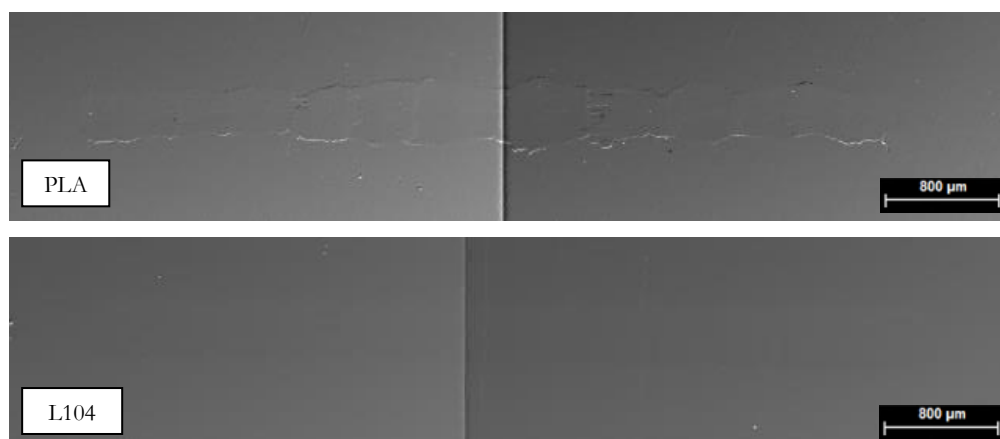


Figura 136. Micrografías electrónicas de barrido de las huellas resultantes de los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio de las muestras de PLA sin lubricación y PLA lubricado con L104.

Finalmente se realizó un análisis mediante energías dispersivas (EDX) de las muestras ensayadas dentro y fuera de la huella con el objetivo de estudiar la dispersión de los líquidos iónicos en la probeta y ver si existe alguna influencia de la realización del ensayo en la presencia del líquido iónico en esa zona. En la Tabla 52 se resumen los resultados de los análisis realizados. Se analizaron concretamente carbono (C) y oxígeno (O), presentes en todas las muestras, fósforo (P) y flúor (F), presentes en los líquidos iónicos apróticos y nitrógeno (N), presente en el líquido iónico prótico DSa.

Tabla 52. Porcentajes atómicos (%at) dentro y fuera de las huellas de desgaste sobre PLA con lubricación externa.

		Lubricante					
		-	LP106	LP104	L106	L104	DSa
%at C	Dentro	66,22	71,50	70,88	72,27	75,24	58,32
	Fuera	62,25	71,12	70,13	72,33	73,65	56,21
%at O	Dentro	30,92	23,72	24,75	23,22	24,55	39,27
	Fuera	33,10	23,61	24,92	22,53	25,68	40,35
%at P	Dentro	-	-	-	-	-	-
	Fuera	-	-	-	-	-	-
%at F	Dentro	-	0,95	0,96	0,56	-	-
	Fuera	-	1,25	1,21	0,76	-	-
%at N	Dentro	-	-	-	-	-	2,30
	Fuera	-	-	-	-	-	2,45

Se puede observar que en la muestra de PLA sin lubricación, solo hay carbono y oxígeno. En las muestras lubricadas con LP106, LP104 y L106 aparece flúor, lo que acredita la presencia de líquido iónico. En la muestra lubricada con L104, a pesar de contener el anión tetrafluoroborato, no aparece flúor. En la muestra DSa aparece nitrógeno, siendo esta la única muestra que lo presenta, lo que significa que se puede asignar a la presencia del lubricante DSa. En ningún caso se aprecian diferencias significativas entre los porcentajes atómicos dentro y fuera de la huella, por tanto, no existe acumulación de lubricante en el interior de las huellas de desgaste.

#### 4.2.3.3.2. Ensayos tribológicos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación interna

A continuación, se muestran los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación interna. En la Figura 137 se representa la variación de los coeficientes de fricción en función de la distancia de deslizamiento. Se puede ver que los valores más altos de fricción se obtienen cuando los líquidos iónicos añadidos al PLA contienen el anión hexafluorofosfato. Así, el PLP6 no presenta un coeficiente de fricción inferior al del PLA y en el caso del PLP4, el coeficiente de fricción se incrementa después de 30 metros hasta igualar los valores de PLA y PLP6. Al igual que ocurría en los ensayos de lubricación externa, el DSa vuelve a mostrar el mejor comportamiento tribológico.

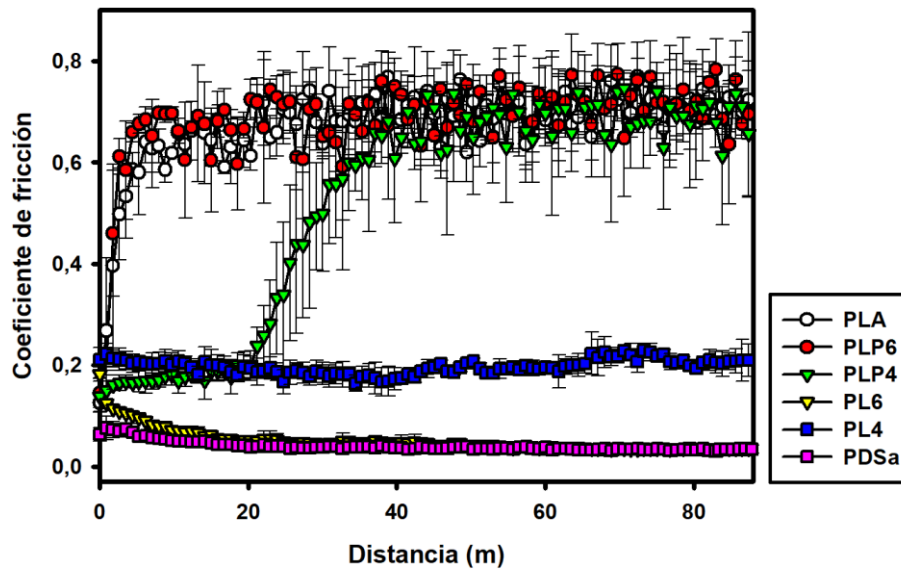


Figura 137. Ensayos tribológicos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación interna.

En la Tabla 53 se pueden ver los diferentes valores de coeficiente de fricción para PLA puro y PLA modificado con cada uno de los líquidos iónicos. Como se comentaba anteriormente, se puede ver claramente que los líquidos iónicos de anión hexafluorofosfato al ser incorporados de manera interna no reducen significativamente el coeficiente de fricción. Los líquidos iónicos de anión tetrafluoroborato reducen el coeficiente de fricción notablemente, hasta valores próximos a los que mostraban al aplicarlos de manera externa. En el caso del DSA la reducción del coeficiente de fricción es la mayor de los cinco líquidos iónicos, al igual que ocurriría con la lubricación externa.

Tabla 53. Coeficientes de fricción de los ensayos de movimiento lineal oscilatorio con lubricación interna.

Material	Coefficiente de Fricción
PLA	$0,673 \pm 0,017$
PLP6	$0,689 \pm 0,026$
PLP4	$0,525 \pm 0,034$
PL6	$0,051 \pm 0,005$
PL4	$0,198 \pm 0,013$
PDSa	$0,040 \pm 0,004$

En la Figura 138 se observan micrografías ópticas de las bolas de acero con las que se realizaron los ensayos tribológicos. Se puede ver que las bolas de los ensayos PL6 y PL4 parecen tener material adherido. La bola del ensayo PLP4 parece mostrar cierto desgaste.

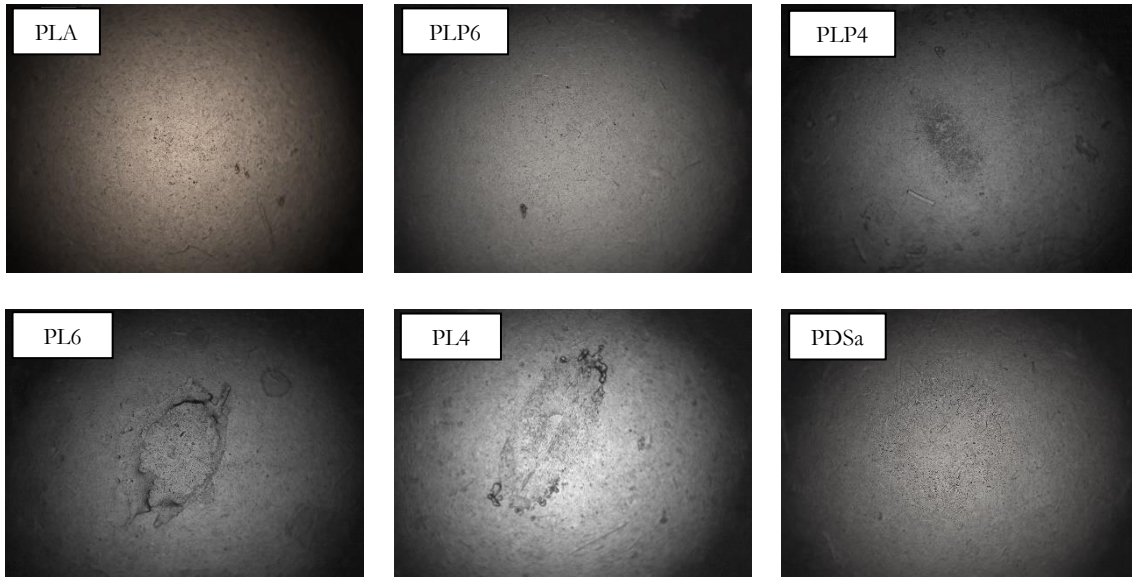


Figura 138. Micrografías de las bolas con las que se realizaron los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio sobre muestras de PLA puro y de los distintos nanocomposites preparados.

En la Figura 139 se pueden observar los perfiles 3D de las diferentes huellas derivadas de los ensayos tribológicos. Se puede ver que las muestras PLA, PLP6 y PLP4 presentan un mecanismo de *stick-slip*, lo que explicaría los altos valores de coeficiente de fricción. Al contrario que en la lubricación externa, las muestras PL6 y PL4 no muestran huella alguna, mientras que sí la mostraban cuando actuaban como lubricantes externos. En cuanto al DSA se puede ver que, aunque no presente huella, la superficie aparece con un acabado muy irregular, de manera que se trata de un material poroso.

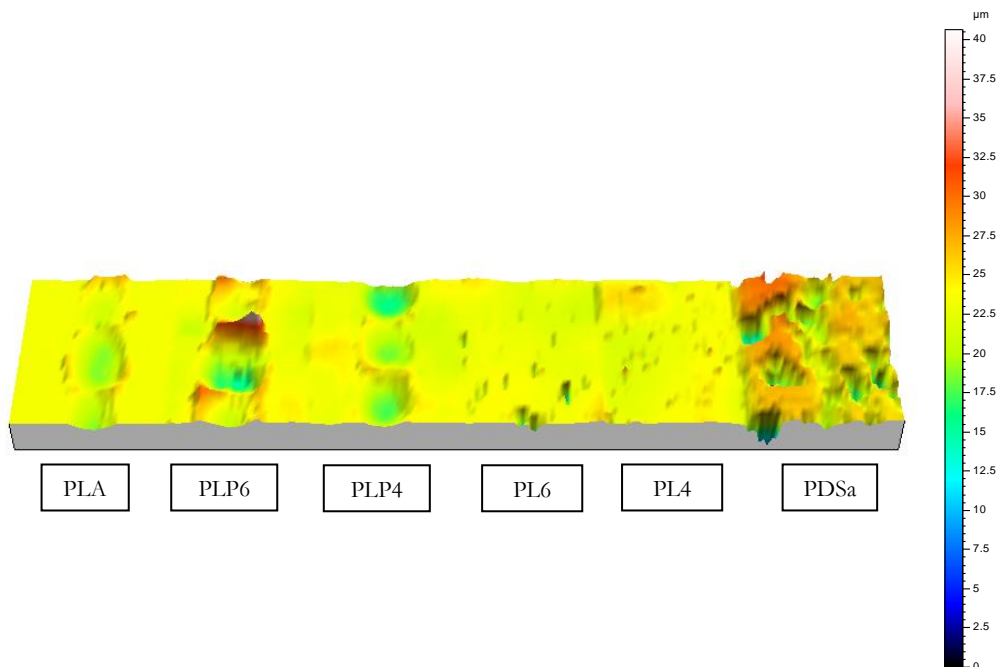


Figura 139. Perfiles 3D de las huellas derivadas de los ensayos tribológicos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación interna.

En la Figura 140 se muestran los perfiles transversales de las huellas correspondientes. En el caso del material PDSa se observa que la propia irregularidad superficial del material es superior a la profundidad de la huella, de manera que no se puede hacer ningún cálculo referente a la huella.

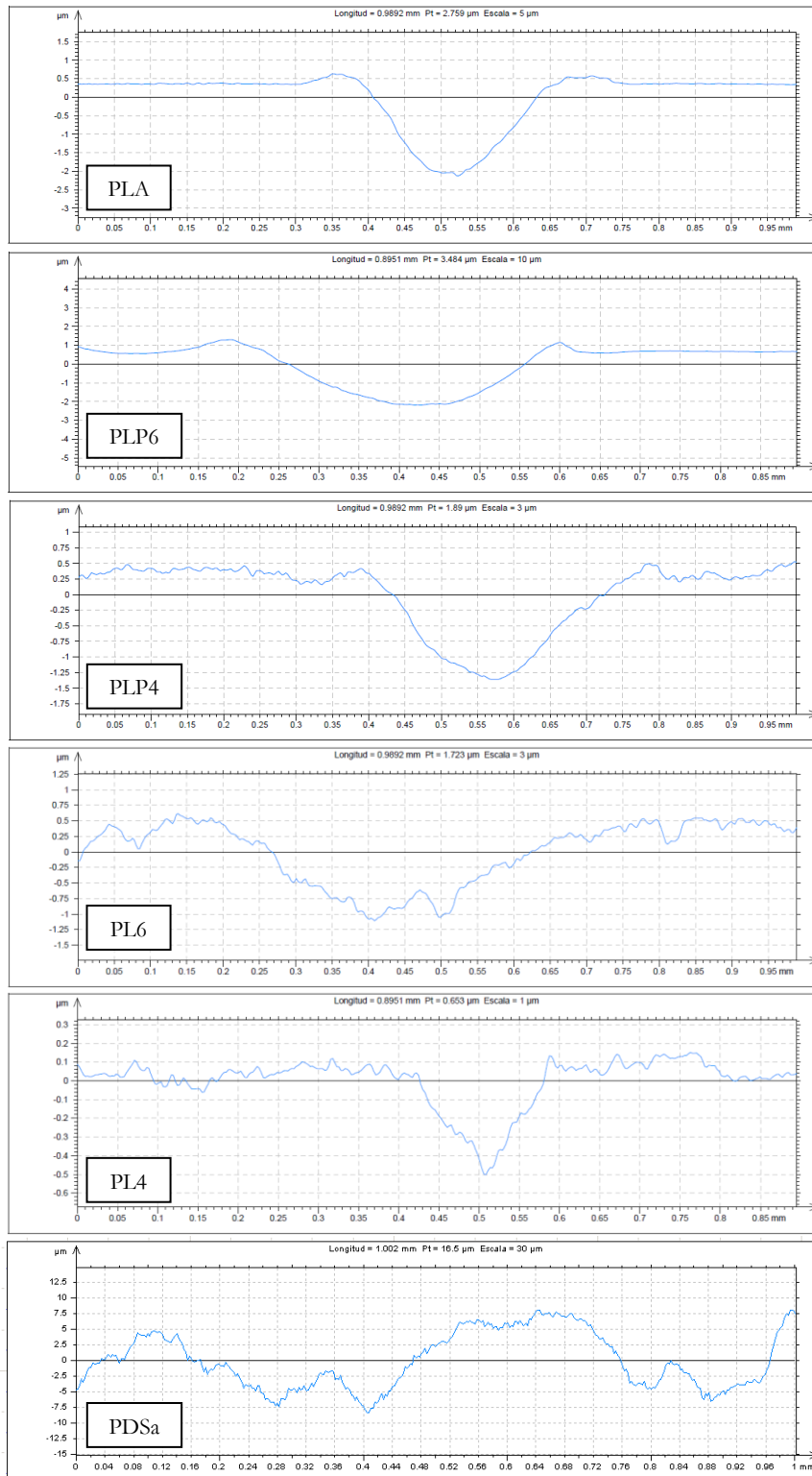


Figura 140. Perfiles transversales de las huellas de los ensayos de deslizamiento transversal oscilatorio con lubricación interna.

En la Tabla 54 se pueden ver los valores obtenidos del análisis de los perfiles. Los materiales que mayor factor de desgaste presentan son el PLA, el PLP6 y el PLP4, en concordancia con las huellas observadas en los perfiles 3D (Figura 139). Como se comentaba anteriormente, en la muestra PDSa no se ha podido calcular el factor de desgaste ni la rugosidad en el interior de la huella porque no se puede localizar, debido a la magnitud de la irregularidad superficial.

Tabla 54. Valores de desgaste y rugosidad tras los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación interna.

	<b>Factor de desgaste (mm<sup>3</sup>/N·m)</b>	<b>Rugosidad (fuera de la huella) (μm)</b>	<b>Rugosidad (dentro de la huella) (μm)</b>
<b>PLA</b>	$(37,1 \pm 2,4)10^{-6}$	$0,112 \pm 0,003$	$0,778 \pm 0,071$
<b>PLP6</b>	$(96,8 \pm 11,5)10^{-6}$	$0,251 \pm 0,009$	$1,490 \pm 0,133$
<b>PLP4</b>	$(36,8 \pm 17,6)10^{-6}$	$0,315 \pm 0,003$	$0,954 \pm 0,020$
<b>PL6</b>	$(18,5 \pm 2,0)10^{-6}$	$0,529 \pm 0,113$	$0,488 \pm 0,023$
<b>PL4</b>	$(5,1 \pm 2,0)10^{-6}$	$0,359 \pm 0,005$	$0,341 \pm 0,051$
<b>PDSa</b>	-	$0,663 \pm 0,192$	-

En la Figura 141 se muestran las micrografías de las huellas de desgaste, obtenidas mediante microscopía SEM. Las muestras PLA, PLP6 y PLP4 presentan huella a causa del desgaste, al igual que ocurre en el perfil, en cambio en las muestras PL6, PL4 y PDSa la huella es inapreciable. Se puede observar además que la superficie del polímero se ve muy afectada a causa de la incorporación del líquido iónico en los materiales PL6 y PDSa, siendo estos los que menores coeficientes de fricción presentan. Esto se ve reflejado en los valores de rugosidad fuera de la huella de la Tabla 54 donde estos dos materiales presentan las mayores rugosidades superficiales.

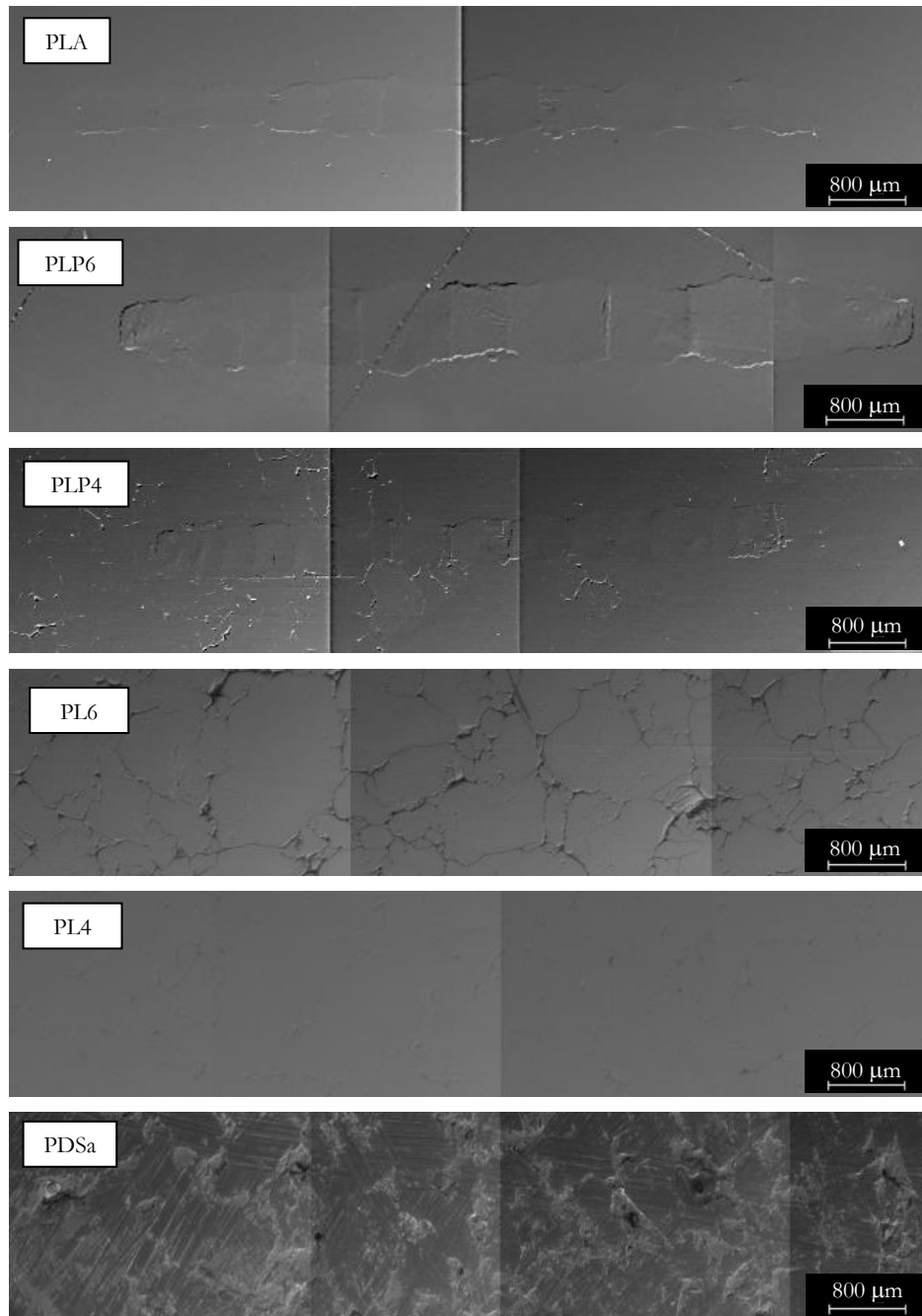
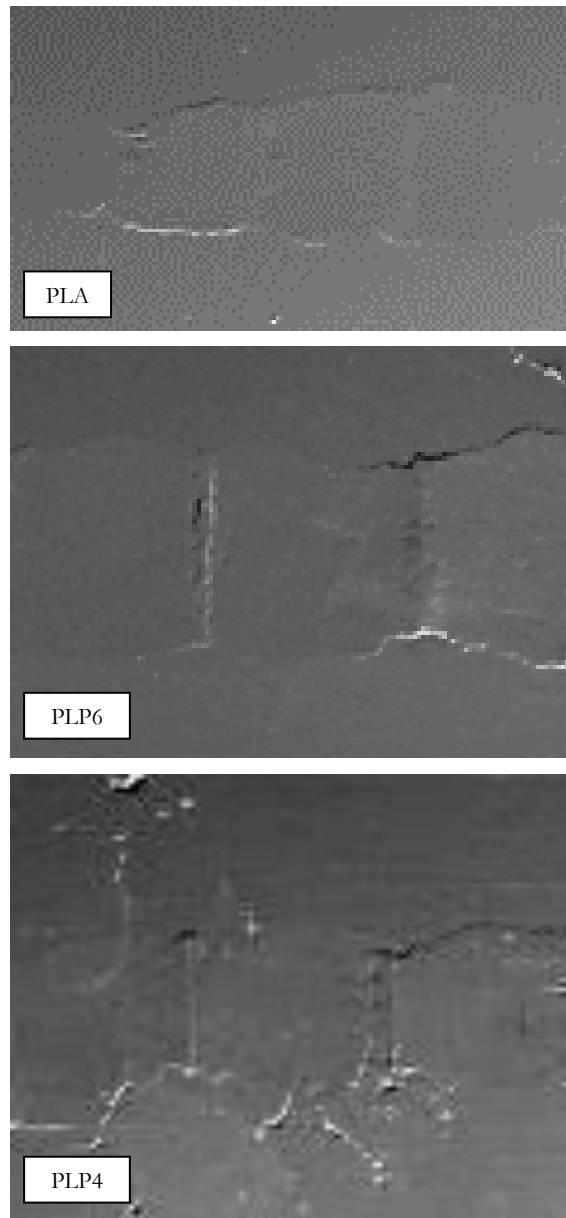


Figura 141. Micrografías SEM de las huellas resultantes de los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación interna.

En la Figura 142 se pueden observar las micrografías SEM de las huellas de PLA, PLP6 y PLP4 ampliadas. Se puede ver como en los tres casos existe deformación plástica, observándose el patrón de desgaste típico del *stick-slip*, con estrechamiento y ensanchamiento de la huella de forma repetitiva.



*Figura 142. Micrografías SEM ampliadas de las huellas resultantes de los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio de los materiales PLA, PLP6 y PLP4.*

Por último, se realizó un análisis mediante EDX de las muestras ensayadas dentro y fuera de la huella con el objetivo de ver la dispersión de los líquidos iónicos en la probeta y si existe alguna influencia de la realización del ensayo en la presencia del líquido iónico en esa zona. En la Tabla 55 se presentan los resultados de los análisis EDX realizados. Se analizaron concretamente carbono y oxígeno, presentes en todas las muestras, fósforo y flúor, presentes en los líquidos iónicos apróticos y nitrógeno, presente en el líquido iónico prótico DSa. Se puede observar que solo se detecta flúor y fósforo en las muestras PLP6, PLP4, PL6 y PL4, lo que demuestra la presencia de líquido iónico en la muestra. Ocurre lo mismo con el nitrógeno en la muestra PDSa. En cuanto a las diferencias en los porcentajes atómicos entre el interior y el exterior de la huella, no se observan diferencias significativas.



Tabla 55. Porcentajes atómicos (%at) obtenidos mediante EDX dentro y fuera de las huellas generadas en los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio con lubricación interna.

		<b>PLA</b>	<b>PLP6</b>	<b>PLP4</b>	<b>PL6</b>	<b>PL4</b>	<b>PDSa</b>
%at C	Dentro	66,22	69,15	68,23	69,10	69,50	58,53
	Fuera	62,25	65,52	67,99	68,28	67,60	56,64
%at O	Dentro	30,92	28,35	25,65	25,76	26,59	38,29
	Fuera	33,10	32,20	26,61	26,11	27,38	39,14
%at P	Dentro	-	0,50	0,57	-	-	-
	Fuera	-	0,53	0,41	-	-	-
%at F	Dentro	-	2,01	2,60	1,65	0,82	-
	Fuera	-	1,75	1,79	1,98	1,67	-
%at N	Dentro	-	-	-	-	-	3,10
	Fuera	-	-	-	-	-	4,20

#### 4.2.3.4. Resultados de los ensayos tribológicos punzón sobre disco

A continuación, se discuten los resultados de los ensayos tribológicos punzón sobre disco con el objetivo de estudiar las propiedades tribológicas, tanto en lubricación externa como interna y el efecto que los líquidos iónicos tienen sobre estas.

Las condiciones en las que se han realizado estos ensayos están descritas en el apartado 3.3.8.3.

##### 4.2.3.4.1. Ensayos de punzón sobre disco con lubricación externa

En primer lugar, se discuten los resultados de los ensayos tribológicos punzón sobre disco con lubricación externa de todas las muestras estudiadas. En la Figura 143 se representa la variación del coeficiente de fricción frente a la distancia de ensayo. Se aprecia que la adición de los líquidos iónicos sobre la superficie del polímero reduce en gran medida el coeficiente de fricción en todos los casos. En el caso del PLA sin lubricación, una vez llegado a unos 300 metros de ensayo se produce la penetración de la bola de acero en la matriz del polímero, dando lugar a un desgaste más severo, produciendo un repentino incremento del coeficiente de fricción. Esta transición a alta fricción y desgaste no tiene lugar en presencia de los líquidos iónicos.

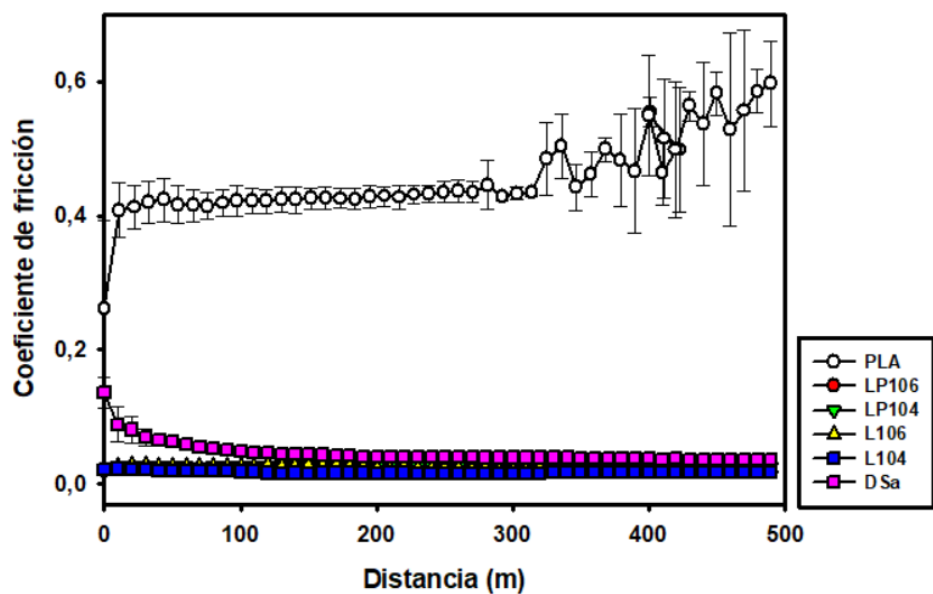


Figura 143. Resultados tribológicos de punzón sobre disco con lubricación externa de todas las muestras.

En la Tabla 56 se pueden ver los valores numéricos del coeficiente de fricción de cada una de estas muestras. Se observa que todos y cada uno de los líquidos iónicos reducen notablemente el coeficiente de fricción al aplicarlos de manera superficial sobre el polímero puro.

Tabla 56. Coeficientes de fricción obtenidos en los ensayos punzón sobre disco con lubricación externa.

Lubricante	Coefficiente de Fricción
-	$0,455 \pm 0,033$
LP106	$0,022 \pm 0,002$
LP104	$0,026 \pm 0,002$
L106	$0,025 \pm 0,001$
L104	$0,017 \pm 0,001$
DSa	$0,040 \pm 0,003$

En la Figura 144 se presentan las micrografías de las bolas con las que se realizaron los ensayos anteriormente comentados. Se puede observar que ninguna de ellas muestra restos de material adherido ni ningún tipo de desgaste o abrasión aparente.

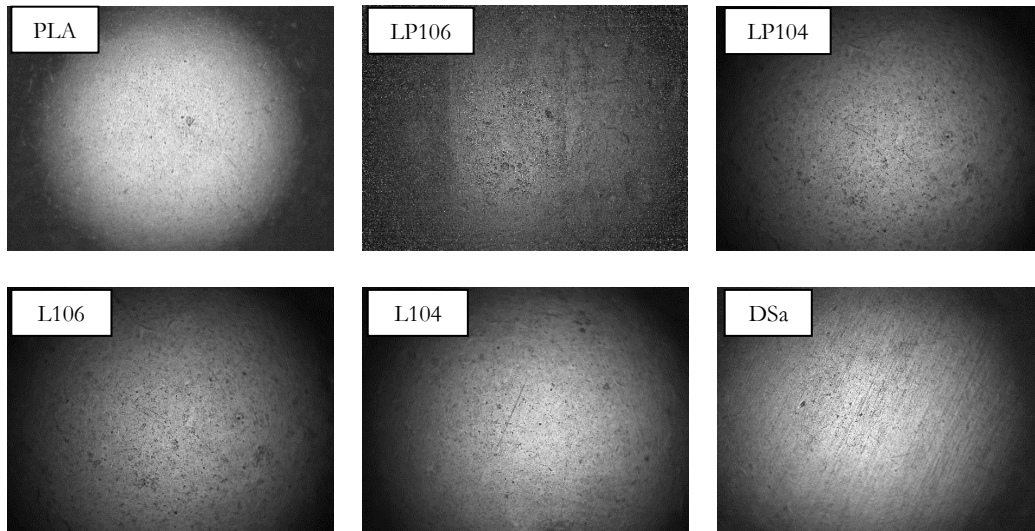


Figura 144. Bolas utilizadas en los ensayos punzón sobre disco con lubricación externa.

En la Figura 145 se observa la topografía superficial de las diferentes huellas generadas. Salvo el PLA puro, ninguna de las demás huellas es apreciable. La lubricación externa no solo reduce el coeficiente de fricción notablemente, sino que hace que la muestra no sufra daños aparentes, de ahí que no aparezca huella al observar las probetas en el perfilómetro.

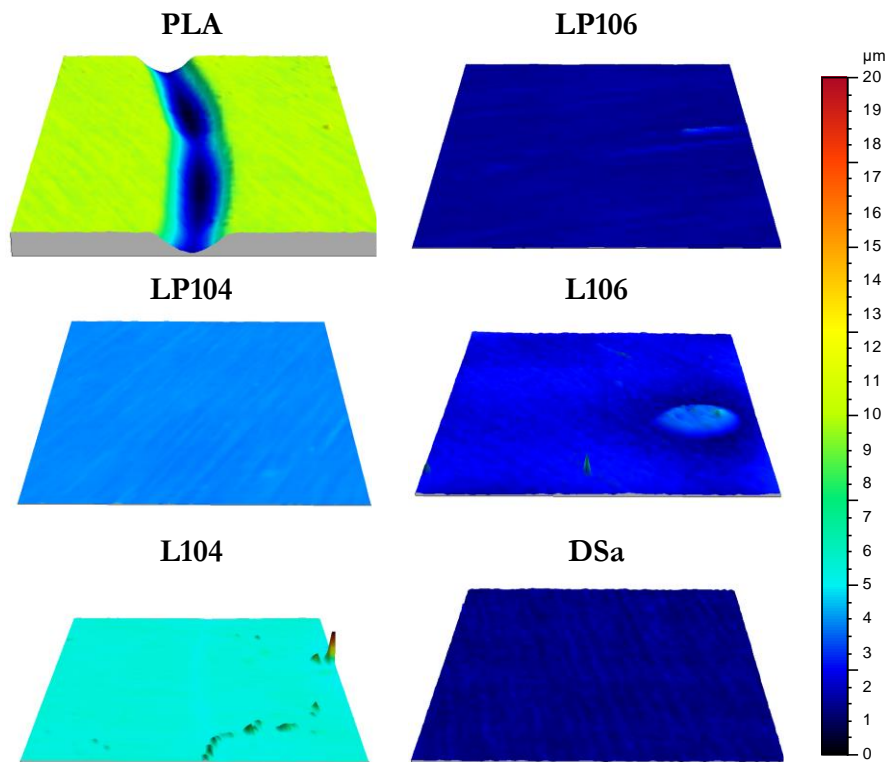


Figura 145. Perfiles 3D de las huellas de desgaste en los ensayos de punzón sobre disco con lubricación externa.

En la Figura 146 se presenta el perfil transversal de la huella generada sobre el PLA sin lubricación. En el resto de casos no existe huella y por tanto, los perfiles son inapreciables.

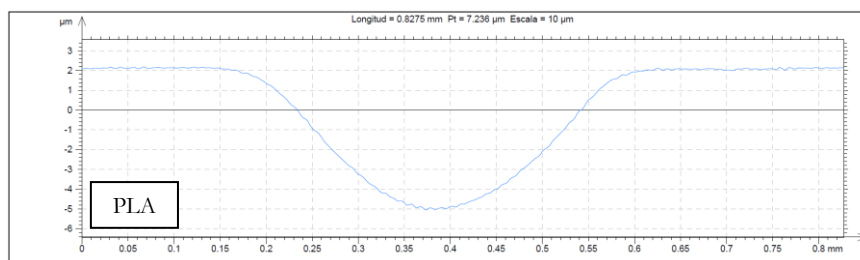


Figura 146. Perfil transversal de la huella sobre PLA tras el ensayo punzón sobre disco con lubricación externa.

En la Tabla 57 se presentan los valores obtenidos del análisis del perfil de la huella estudiada anteriormente.

Tabla 57. Valores de desgaste y rugosidad para PLA tras el ensayo punzón sobre disco sin lubricación.

PLA	Factor de desgaste (mm <sup>3</sup> /N·m)	Rugosidad (fuera de la huella) (µm)	Rugosidad (dentro de la huella) (µm)
	(177,0±7,9)10 <sup>-6</sup>	0,105±0,009	1,772±0,111

Finalmente, se analizaron las probetas ensayadas mediante EDX dentro y fuera de la huella. En la Tabla 58 se presenta en análisis de la muestra PLA. Del resto de muestras no se realizó microanálisis debido a que al no haber desgaste, no se observa huella y el objetivo es comparar el interior y el exterior de la huella. Al haber realizado este ensayo sin lubricación, no aparece ni fósforo, ni flúor ni nitrógeno, elementos presentes en los líquidos iónicos. Se observa un incremento del porcentaje de oxígeno dentro de la huella. Esto podría deberse al aumento de absorción de humedad favorecida por la severidad de las condiciones en la zona de contacto.

Tabla 58. Porcentajes atómicos (%at) dentro y fuera de las huellas generadas sobre PLA en los ensayos punzón sobre disco con lubricación externa.

		Lubricante					
		-	LP106	LP104	L106	L104	DSa
%at C	Dentro	66,77	-	-	-	-	-
	Fuera	64,83	-	-	-	-	-
%at O	Dentro	31,71	-	-	-	-	-
	Fuera	12,03	-	-	-	-	-
%at P	Dentro	-	-	-	-	-	-
	Fuera	-	-	-	-	-	-
%at F	Dentro	-	-	-	-	-	-
	Fuera	-	-	-	-	-	-
%at N	Dentro	-	-	-	-	-	-
	Fuera	-	-	-	-	-	-

#### 4.2.3.4.2. Ensayos punzón sobre disco con lubricación interna

Se presentan los resultados de los ensayos tribológicos punzón sobre disco, con lubricación interna, de los nuevos materiales obtenidos mediante la modificación de PLA por adición de líquidos iónicos. En la Figura 147 se aprecia que, al igual que ocurría en los ensayos de deslizamiento lineal oscilatorio, la adición de los líquidos iónicos apróticos con el anión hexafluorofosfato LP106 (muestra PLP6) y LP104 (muestra PLP4) no se reduce el coeficiente de fricción con respecto al PLA puro.

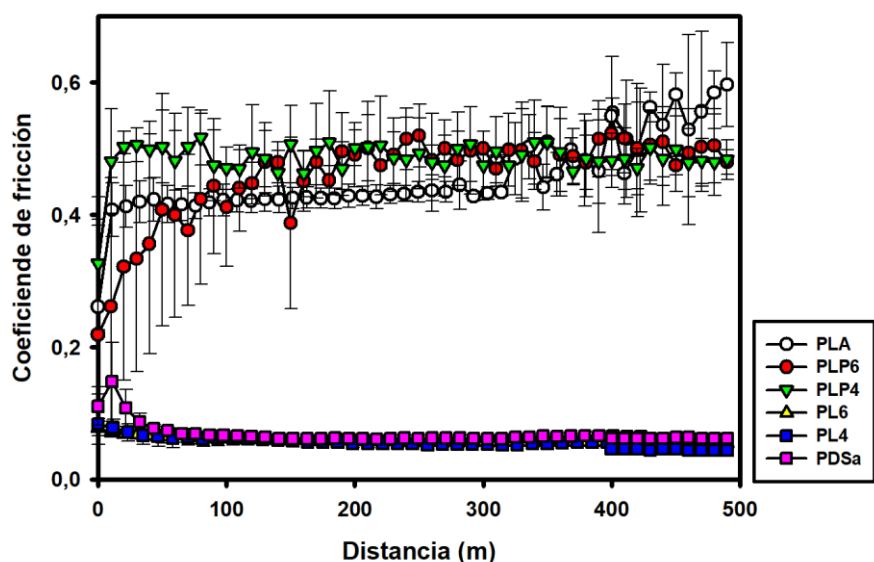


Figura 147. Resultados tribológicos de los ensayos punzón sobre disco con lubricación interna de todos los materiales.

En la Tabla 59 se pueden ver los valores medios del coeficiente de fricción de cada uno de los materiales. Como se comentaba anteriormente la adición de los líquidos iónicos apróticos derivados del anión hexafluorofosfato no reduce el coeficiente de fricción, a diferencia de los líquidos iónicos apróticos derivados del anión tetrafluoroborato y del líquido iónico prótico DSa, que reducen el coeficiente de fricción de la matriz polimérica casi un orden de magnitud.

Tabla 59. Coeficientes de fricción de los ensayos punzón sobre disco realizados con lubricación interna.

Material	Coefficiente de Fricción
PLA	$0,455 \pm 0,033$
PLP6	$0,468 \pm 0,045$
PLP4	$0,486 \pm 0,044$
PL6	$0,059 \pm 0,005$
PL4	$0,057 \pm 0,004$
PDSa	$0,069 \pm 0,002$

En la Figura 148 se presentan las bolas con las que se realizaron los ensayos anteriormente comentados. Se puede observar desgaste en las bolas con las que se realizaron los ensayos de las muestras PLP6 y PLP4. Las bolas con las que se realizaron los ensayos en las muestras PL6, PL4 y PDSa no presentan daño alguno. Esto está de acuerdo con el bajo coeficiente de fricción de las muestras PL6, PL4 y PDSa y el alto coeficiente de fricción en las muestras PLP6 y PLP4.

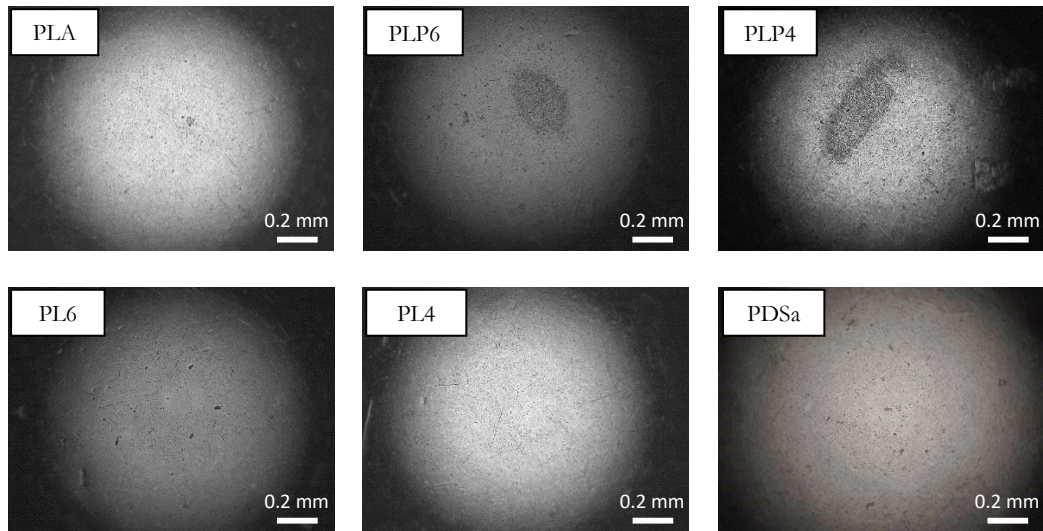


Figura 148. Bolas utilizadas para los ensayos punzón sobre disco realizados con lubricación interna.

La Figura 149 muestra la topografía superficial de las diferentes huellas de desgaste de los materiales PLA, PLP6 y PLP4, obtenida mediante perfilometría. No existe huella para el resto de materiales. Como se puede comprobar, presentan un daño superficial muy severo, lo que concuerda con su alto coeficiente de fricción.

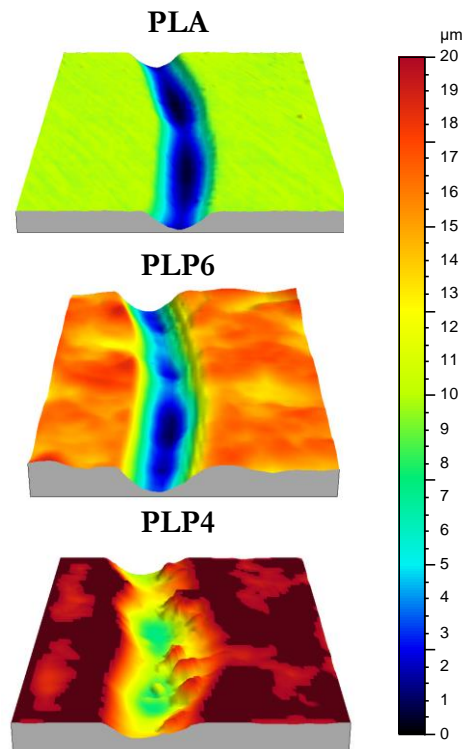


Figura 149. Perfiles 3D de las huellas tras los ensayos punzón sobre disco realizados con lubricación interna.

En la Figura 150 se presentan los perfiles transversales de las huellas de estos materiales (PLA, PLP6 y PLP4). Se puede observar que, al modificar el material, la anchura de la huella se incrementa, debido a que la presencia de la fase fluida en la matriz de PLA hace que sea más fácilmente deformable bajo carga.

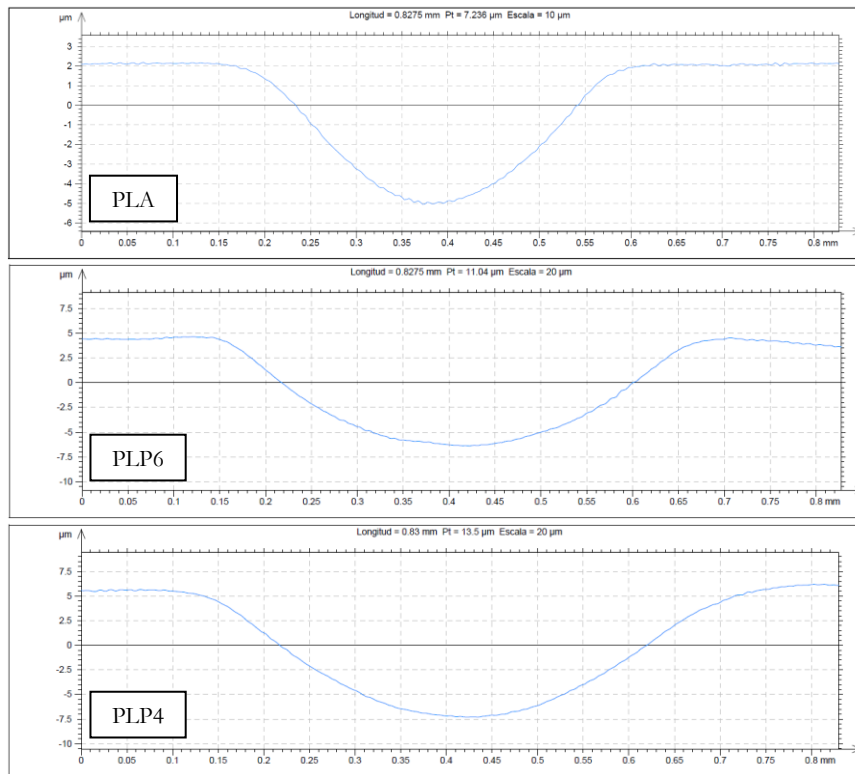


Figura 150. Perfiles transversales de las huellas tras los ensayos punzón sobre disco realizados con lubricación interna.

En la Tabla 60 se muestran los valores de desgaste y rugosidad obtenidos del análisis del perfil de las huellas estudiadas anteriormente. Como solo se ha podido medir la huella de las muestras PLA, PLP6 y PLP4, solo aparecen los datos de estos materiales. Se puede observar que el PLP4, que presenta el mayor coeficiente de fricción, presenta también el mayor factor de desgaste, seguido del PLP6, concordando los coeficientes de fricción con los factores de desgaste.

Tabla 60. Análisis numérico de los perfiles de las huellas estudiadas de los ensayos punzón sobre disco con lubricación interna.

	Factor de desgaste ( $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ )	Rugosidad (fuera de la huella) ( $\mu\text{m}$ )	Rugosidad (dentro de la huella) ( $\mu\text{m}$ )
<b>PLA</b>	$(177,0 \pm 7,9)10^{-6}$	$0,105 \pm 0,009$	$1,772 \pm 0,111$
<b>PLP6</b>	$(541,4 \pm 15,6)10^{-6}$	$0,355 \pm 0,048$	$2,372 \pm 0,238$
<b>PLP4</b>	$(773,4 \pm 72,8)10^{-6}$	$0,273 \pm 0,022$	$2,238 \pm 0,196$

En la Figura 151 se presentan las micrografías SEM correspondientes a las huellas de desgaste obtenidas tras realizar los ensayos. Se puede apreciar desgaste en las muestras PLA, PLP6 y PLP4. Las muestras PL6, PL4 (en menor medida) y PDSa presentan una modificación de la superficie, con la presencia de poros en los que se podría alojar el líquido iónico.



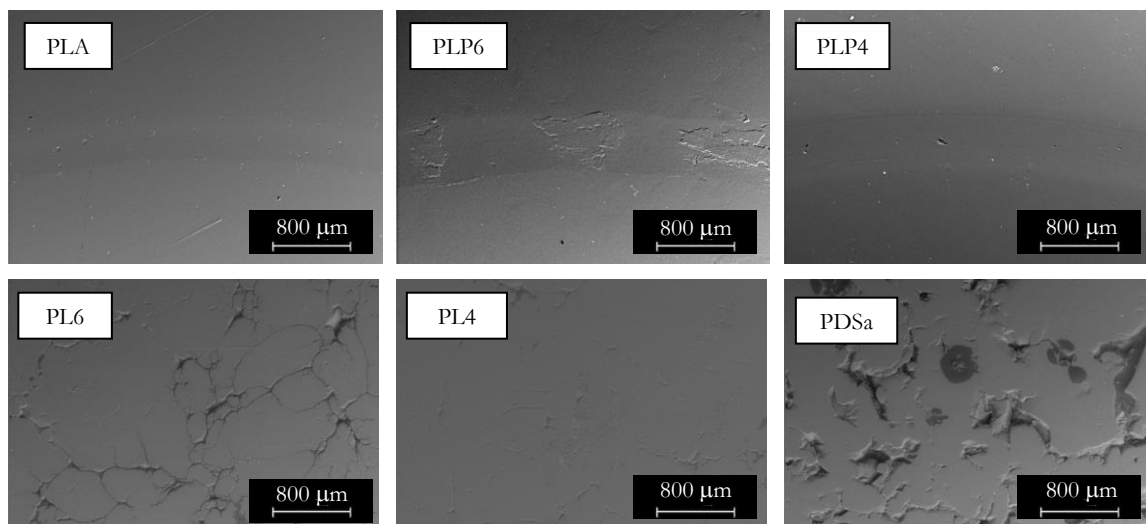


Figura 151. Micrografías SEM de las huellas resultantes de los ensayos punzón sobre disco realizados con lubricación interna.

Finalmente, se realizó un estudio EDX de las muestras ensayadas dentro y fuera de las huellas con el objetivo de comprobar la dispersión de los líquidos iónicos en las muestras y si existe alguna influencia de la realización del ensayo sobre la presencia del líquido iónico en esa zona. En la Tabla 61 se presentan los resultados de los análisis EDX realizados para las muestras PLA, PLP6 y PLP4. Los valores correspondientes al PLA puro se han presentado anteriormente en la Tabla 58. No se realizó el análisis de PL6, PL4 y PDSa porque no se observa huella. Se analizaron concretamente carbono y oxígeno, presentes en todas las muestras y fósforo y flúor, presentes en los líquidos iónicos apróticos. No se detectan diferencias significativas de composición en el exterior e interior de las huellas.

Tabla 61. Porcentajes atómicos (%at) dentro y fuera de las huellas generadas en ensayos punzón sobre disco realizados con lubricación interna.

		PLA	PLP6	PLP4	PL6	PL4	PDSa
%at C	Dentro	66,77	69,91	67,73	-	-	-
	Fuera	64,83	64,56	69,35	-	-	-
%at O	Dentro	31,71	27,63	29,34	-	-	-
	Fuera	12,03	33,49	28,15	-	-	-
%at P	Dentro	-	0,57	0,70	-	-	-
	Fuera	-	0,58	0,51	-	-	-
%at F	Dentro	-	1,90	2,23	-	-	-
	Fuera	-	1,37	1,95	-	-	-
%at N	Dentro	-	-	-	-	-	-
	Fuera	-	-	-	-	-	-



#### 4.2.3.5. Resumen de resultados de los ensayos tribológicos

En la Figura 152 se presenta un gráfico de barras en el que aparecen todos los resultados comentados anteriormente de los ensayos tribológicos realizados con las dos configuraciones, punzón sobre disco y movimiento lineal oscilatorio, y con las dos formas de incorporar los líquidos iónicos, de forma externa, e interna, en relación con el PLA puro. Observándolo, se extraen una serie de conclusiones:

- Si se comparan los dos tipos de ensayo, se puede ver que, en la mayoría de los casos, el coeficiente de fricción es mayor en el ensayo de movimiento lineal oscilatorio, que en el de punzón sobre disco.
- Observando las muestras modificadas (lubricación interna), se puede ver que los líquidos iónicos de anión hexafluorofosfato, LP106 y LP104, presentan coeficientes de fricción mucho mayores que los líquidos iónicos de anión tetrafluoroborato, L106 y L104, tanto en los ensayos punzón sobre disco, como en movimiento lineal oscilatorio, de manera que a la hora de modificar el PLA con líquidos iónicos con el objetivo de mejorar sus propiedades tribológicas, será recomendable utilizar líquidos iónicos de anión tetrafluoroborato, antes que líquidos iónicos de anión hexafluorofosfato.
- En el caso de la lubricación externa, se puede ver que no se reproduce el efecto que ocurría con la lubricación interna. En estos ensayos todos los líquidos iónicos muestran una reducción del coeficiente de fricción notable, en los dos tipos de configuración de ensayos estudiados, mejorando así el comportamiento tribológico del PLA en todos los casos.
- Comparando la naturaleza del líquido iónico utilizado, se puede concluir que el líquido iónico prótico (DSA) es, en general, el que mejor comportamiento tribológico muestra, además de ser el más respetuoso con el medio ambiente de todos los estudiados.

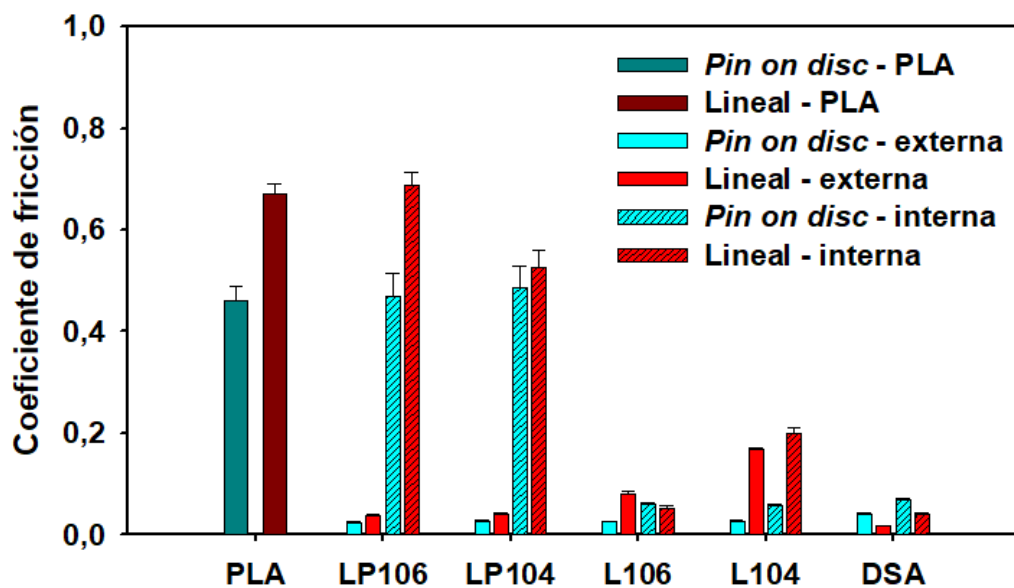


Figura 152. Resumen de los coeficientes de fricción de todos los ensayos tribológicos realizados.

### **4.3. Modificación de PLA con un nuevo nanofluido**

Como se ha comentado anteriormente, el óxido de zinc es un nanomaterial que tiene conocidas aplicaciones tribológicas. Atendiendo a los buenos resultados obtenidos con el líquido iónico prótico DSa, se decidió seleccionar este líquido iónico para combinarlo con una nanofase de óxido de zinc. Se realizaron una serie de ensayos para evaluar la dispersabilidad de la nanofase en DSa, obteniendo unos nanofluidos estables que no presentan sedimentación ni separación de fases a lo largo del tiempo. De esta forma, se explora la posibilidad de mejorar las propiedades tribológicas del polímero mediante su modificación con un nuevo nanofluido basado en la dispersión de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) en el líquido iónico DSa.

Parte del proceso de modificación del líquido iónico con las nanopartículas y su caracterización se realizaron durante la estancia en la Østfold University College (HIØF), en el grupo de *Advanced Materials*, con una duración de 3 meses.

En el apartado 3.3.2.3. se puede ver en detalle cómo se realizó todo el proceso de obtención del nuevo material.

#### **4.3.1. Caracterización del nanofluido y el nuevo nanocomposite**

A partir de la caracterización realizada en el apartado 4.2.1. de la matriz polimérica y del líquido iónico DSa, se realizó una caracterización del nuevo nanofluido y del nuevo nanocomposite con el objetivo de ver la influencia de la incorporación de las nanopartículas de óxido de zinc sobre el líquido iónico y el polímero. Las técnicas utilizadas fueron TGA, DSC, FTIR, RAMAN, TEM, UV y reología.

##### **4.3.1.1. Análisis termogravimétrico (TGA)**

En el estudio termogravimétrico se evalúa el efecto de la adición de la nanofase en la estabilidad térmica del nanofluido (DSZ) y del nanocomposite (PDZ). En la Figura 153 se representan los termogramas del líquido iónico puro y del nanofluido. El método utilizado se puede encontrar detallado en la sección 3.3.5.7. Como se puede comprobar, prácticamente no hay modificaciones, viéndose que el DSZ se empieza a degradar un poco antes que el DSa, pero sin que se observe un cambio sustancial. A partir de unos 400 °C, el líquido iónico puro se ha degradado casi por completo, quedando aún nanofluido. Este residuo en el nanofluido es el formado por nanopartículas de óxido de zinc, mucho más estables térmicamente. En ambos casos hay una caída repentina al inicio del experimento, probablemente debido a la pérdida del agua presente en el líquido iónico.

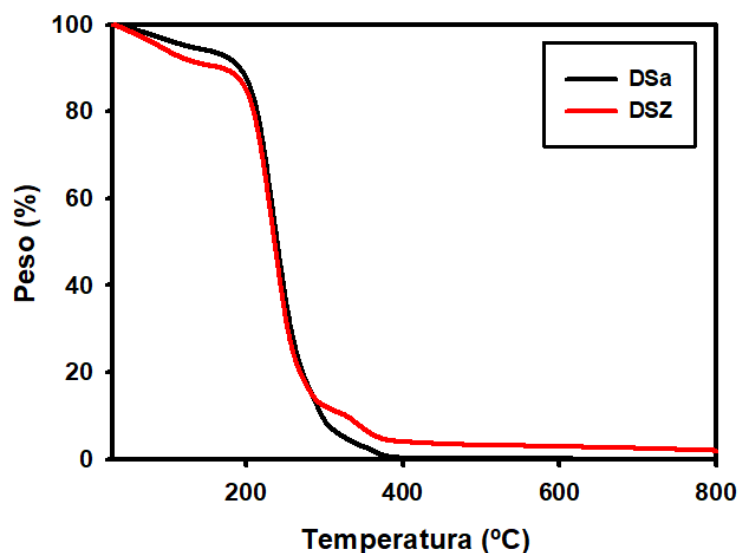


Figura 153. TGA del líquido iónico DSa y del nanofluido DSZ

La Tabla 62 recoge las diferentes temperaturas de degradación del líquido iónico puro y del nanofluido. Las temperaturas de degradación del DSZ son ligeramente menores que las del DSa, del orden de 5 °C, salvo la  $T_{10\%}$ , que es unos 30 °C mayor, debido a la presencia de las nanopartículas en el nanofluido.

Tabla 62. Temperaturas de degradación de las muestras DSa y DSZ.

	DSa	DSZ
$T_{75\%}$ (°C)	225,38	220,41
$T_{50\%}$ (°C)	246,63	242,35
$T_{30\%}$ (°C)	265,58	260,36
$T_{20\%}$ (°C)	281,32	277,30
$T_{10\%}$ (°C)	307,10	339,14

A continuación, en la Figura 154 se muestran los termogramas del polímero puro, PLA, el polímero modificado con el líquido iónico (PDSa) y el polímero modificado con el nanofluido (PDZ). Se observa que ambos polímeros modificados presentan menor estabilidad térmica que el polímero puro. Aunque el inicio de la degradación se retrasa para el PDZ con respecto al PDSa, a partir de los 270 °C aproximadamente la degradación del PDZ se acelera con respecto a la del PDSa. Estas variaciones confirman que existe una interacción entre la nanofase y la matriz polimérica. En la muestra PDZ se puede observar que la caída de masa en torno a 250 °C no llega a cero, como en el caso de los materiales PLA y PDSa, debido al residuo inorgánico que se genera, que hace que quede un pequeño porcentaje de peso, que se va eliminando paulatinamente con el aumento de la temperatura.

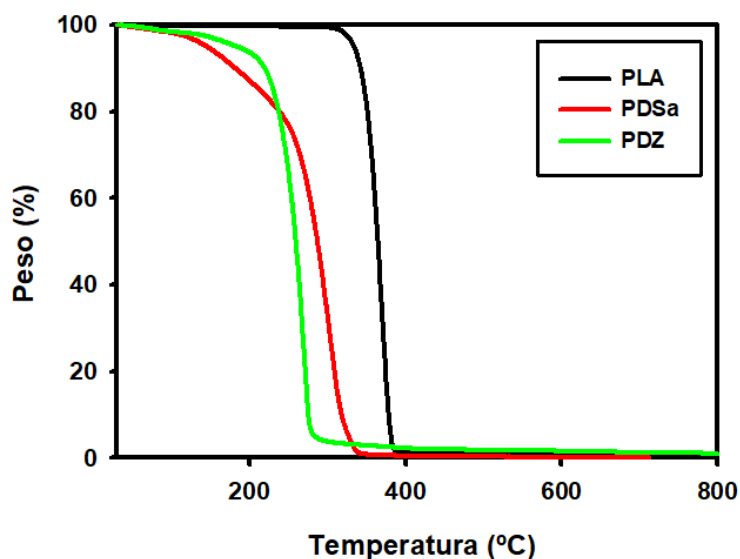


Figura 154. TGA de las muestras PLA, PDSa y PDZ.

En la Tabla 63 se muestran los valores de temperatura para diferentes porcentajes de pérdida de peso. Desde el inicio de la degradación, el PDSa es más estable que el PDZ y ambos materiales son menos estables térmicamente que el polímero puro.

Tabla 63. Temperaturas de degradación de las muestras PLA, PDSa y PDZ.

	PLA	PDSa	PDZ
<b>T<sub>75%</sub> (°C)</b>	351,5	263,18	249,66
<b>T<sub>50%</sub> (°C)</b>	361,3	296,86	267,17
<b>T<sub>30%</sub> (°C)</b>	367,5	312,24	275,77
<b>T<sub>20%</sub> (°C)</b>	370,8	319,43	279,51
<b>T<sub>10%</sub> (°C)</b>	374,9	328,84	283,86

#### 4.3.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se ha realizado el análisis térmico, tanto del nanofluido como del polímero modificado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). El método utilizado se puede ver detallado en la sección 3.3.5.6. En la Figura 155 se comparan los termogramas del líquido iónico puro (DSa) y del nuevo nanofluido (DSZ). Como se puede comprobar no se observan diferencias notables en ambas calorimetrías.

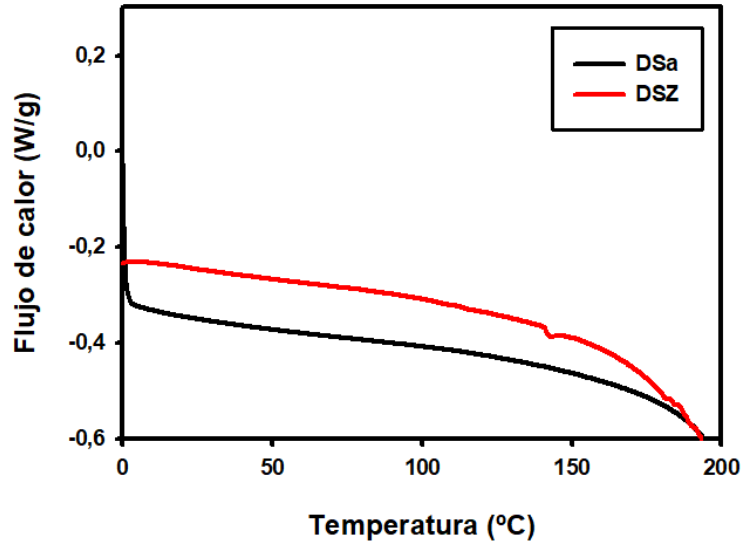


Figura 155. Diagramas DSC de las muestras DSa y DSZ.

En la Figura 156 se representa la evolución del flujo de calor con la temperatura para el PLA puro y el PLA modificado con el nanofluido (PDZ). Se puede observar que la transición vítrea del polímero ocurre a menor temperatura al añadir el nanofluido que, por tanto, presenta un efecto plastificante. No se aprecia ningún pico que se corresponda con un proceso de cristalización en frío ni de fusión, de manera que se puede afirmar que ambos materiales son totalmente amorfos.

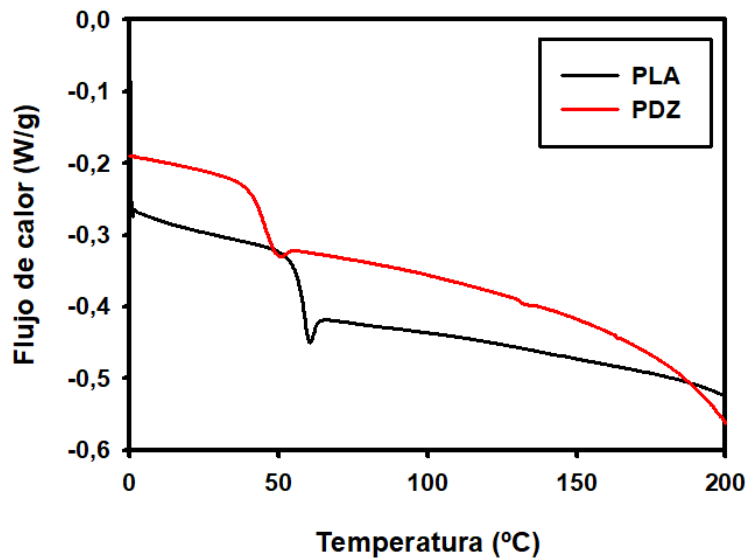


Figura 156. Diagramas DSC de las muestras PLA y PDZ.

En la Tabla 64 se exponen la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la capacidad calorífica específica ( $\Delta C_p$ ) del PLA puro, del PDSa y del nuevo nanocomposite (PDZ). Se puede observar que la muestra PDZ presenta una menor  $T_g$  que el polímero puro, pero muy superior a la de la muestra PDSa. De esta forma, al incorporar el nanofluido al PLA se consigue aumentar la temperatura de transición vítrea por encima del valor de la temperatura ambiente. En la sección anterior se discutió que el DSa tiene un efecto

fluidizante en el PLA, por lo que la adición de las nanopartículas de ZnO reduce este efecto, obteniéndose un comportamiento termomecánico más similar al PLA.

Tabla 64. Propiedades térmicas de PLA, PDSa y PDZ

	PLA	PDSa	PDZ
Tg (°C)	55,27	17,92	44,07
$\Delta C_p$ (J/gK)	0,518	0,547	0,486

Teniendo en cuenta la información obtenida en la calorimetría diferencial de barrido y en el análisis termogravimétrico, se puede afirmar que las temperaturas de degradación son muy superiores a las utilizadas en los perfiles de extrusión e impresión 3D, de manera que se puede asegurar que ninguna de las muestras va a sufrir una degradación térmica durante su procesado.

#### 4.3.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Se ha realizado un estudio mediante espectroscopía infrarroja para comparar los espectros característicos de cada muestra y comprobar si existen diferencias significativas. Se compara el espectro del DSa, con el del DSZ, con el objetivo de ver si en este aparecen los picos del ZnO, no presentes en el DSa. En la Figura 157 se muestra el espectro del ZnO en solitario. Se puede comprobar que la zona de mayor actividad se encuentra entre 1380 y 1560  $\text{cm}^{-1}$ .

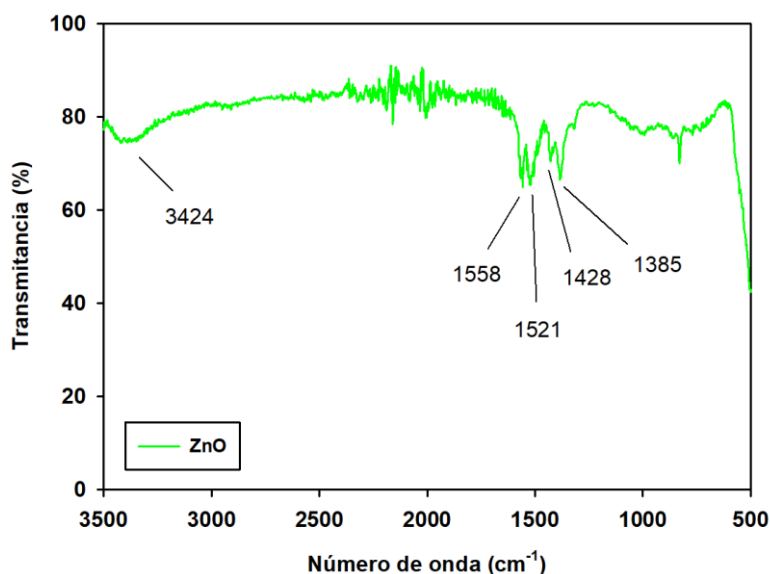


Figura 157. Espectro FTIR de las nanopartículas de ZnO.

En la Figura 158 se presentan los espectros de las muestras DSa y DSZ. Como se puede comprobar, no se aprecian los picos del ZnO en la muestra DSZ, lo que puede deberse a que las bandas del DSa se solapan con las del ZnO y a la baja concentración de nanopartículas de ZnO presentes en el nanofluido. Por lo tanto, la asignación de picos sería exactamente igual a la del DSa, la cual se puede encontrar en la Tabla 43 de la sección 4.2.1.3.

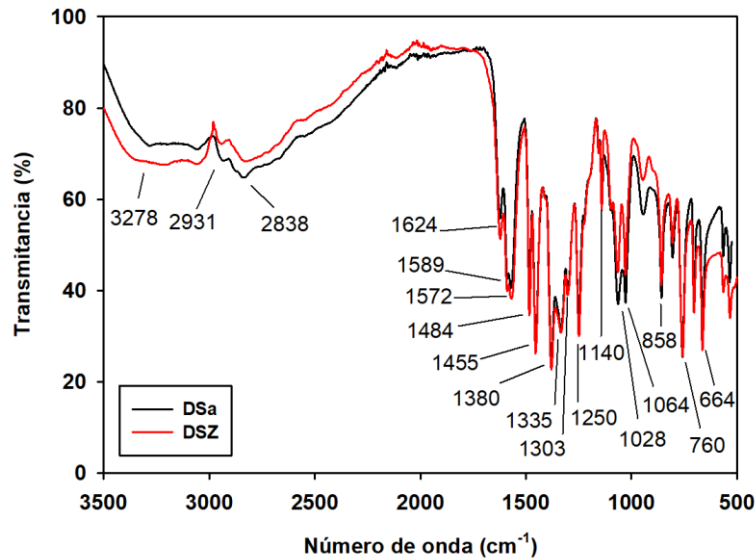


Figura 158. Espectro FTIR de las muestras DSa y DSZ.

En cuanto al polímero modificado con el nanofluido, en la Figura 159 se representan los espectros FTIR de las muestras PLA, PDSa y PDZ. Como se puede observar, salvo la diferencia de intensidades entre los espectros, a simple vista no se aprecia ningún pico nuevo en la muestra PDZ que no se viera previamente. Esto se debe a que el óxido de zinc, por su naturaleza química, al ser un óxido de un metal pesado, presenta sus picos en la zona baja del espectro y además de intensidad muy débil. Además, la concentración de ZnO en la muestra PDZ es muy baja, lo que explica que los picos característicos de la nanofase no sean visibles en el espectro.

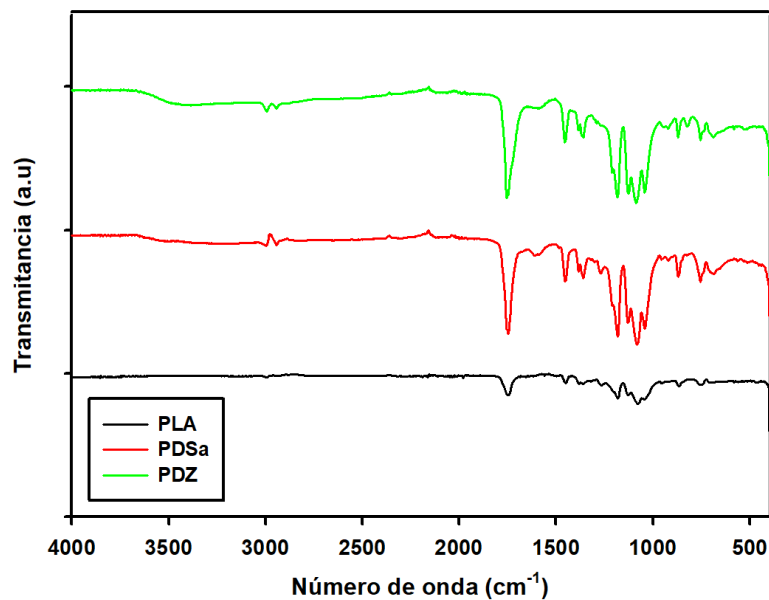


Figura 159. FTIR de las muestras PLA, PDSa y PDZ.

Teniendo en cuenta que no aparecen nuevas bandas en la muestra PDZ, en la Tabla 65 se encuentra la asignación de cada una de las bandas del espectro del PDZ, realizada en función de la similitud que presenta con el del PDSa.

Tabla 65. Asignación de los picos del espectro FTIR de la muestra PDZ.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
2997	CH <sub>3</sub> [300]–[302]
2947	-C-CH <sub>3</sub> [300], [301]
2882	-C-H [300] -C-H <sub>3</sub> [278]
1747	C=O [277], [278], [284], [286]
1452	CH <sub>3</sub> [277], [278], [284]
1360	-C-H <sub>3</sub> [278], [284] CH-CH <sub>3</sub> [277]
1180	C-O-C [278], [284] -C-O [277]
1130	C-O-C [278], [284] <sub>ras</sub> CH <sub>3</sub> [277]
1090	C-O-C [277], [278]
1045	C-C [277] C-O-C [277], [278], [284], [286]
760	$\alpha$ CH <sub>3</sub> [278] C=O [277]
695	C=O [277]

De esta manera, esta técnica es adecuada para comprobar la incorporación del líquido iónico en la matriz polimérica, a pesar de que no se obtiene información sobre la incorporación de la nanofase.

#### 4.3.1.4. Espectroscopía Raman

En la Figura 160 se presentan los espectros Raman del DSa, de las nanopartículas de óxido de zinc y del nanofluido DSZ. Se aprecia un aumento de la intensidad del espectro en el DSZ aunque no se aprecia con claridad ninguno de los picos del ZnO en la muestra modificada, posiblemente debido al solapamiento de los picos de éste, en el espectro del DSa y por el bajo porcentaje de ZnO que hay en la muestra.

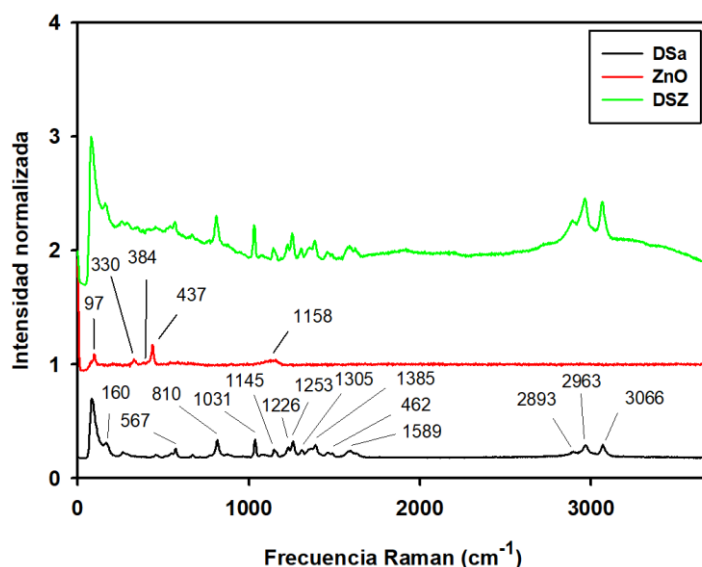


Figura 160. Espectros Raman de DSa, ZnO y DSZ.



Al no aparecer nuevos picos, la asignación de los picos es exactamente igual a la del DSa, la cual se puede encontrar en la sección 4.2.1.4. (Tabla 45).

En la Figura 161 se presentan los espectros Raman de las tres muestras PLA, PDSa y PDZ. En la muestra PDZ se observan dos picos que no aparecen en las otras dos muestras, uno a  $473\text{ cm}^{-1}$  y otro a  $2428\text{ cm}^{-1}$ . Uno de los picos característicos del ZnO se encuentra en  $437\text{ cm}^{-1}$  y se observa que el nanofluido DSZ presenta elevada actividad en esa franja, de manera que podemos suponer que este nuevo pico surge de la adición del nanofluido a la matriz polimérica. El pico que aparece a  $2428\text{ cm}^{-1}$  posiblemente sea debido al grupo carboxilo presente en el DSa tras unirse con el óxido de zinc. Esto explica por qué no aparece ni en el PLA, ni en el PDSa, pero sí al añadir el óxido de zinc [342].

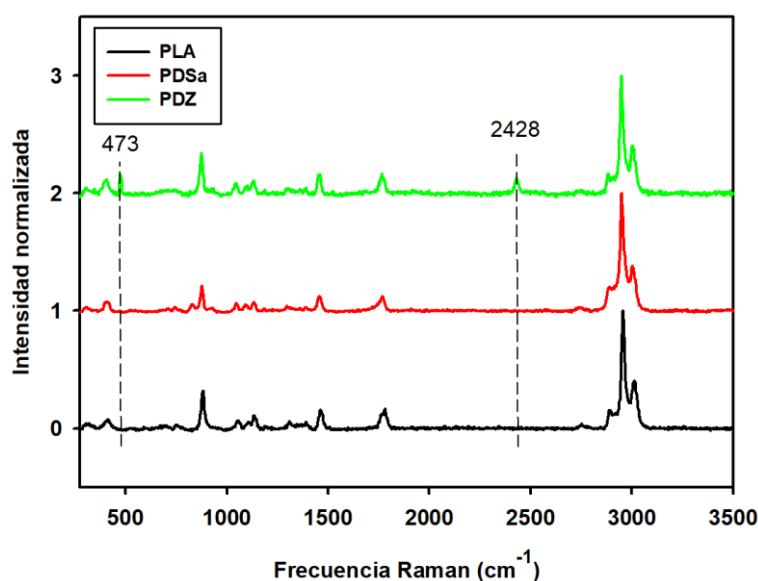


Figura 161. Espectros Raman de las muestras de PLA, PDSa y PDZ.

En la Tabla 66 se asignan cada uno de los picos del PDZ. La asignación de los picos del espectro del PDZ se ha realizado dada la similitud que tiene su espectro Raman con el del PLA puro.

Tabla 66. Asignación de los picos del espectro Raman de la muestra PDZ.

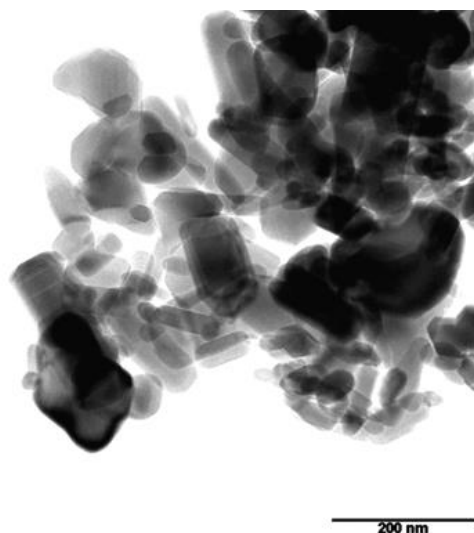
PDZ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
711, 760, 1773	C=O
1092	C-O-C simétrico
1179	C-O asimétrico
1310	Deformación del CH
1450	C-H asimétrico
1128, 1386	-CH <sub>3</sub> asimétrico

Mientras que el FTIR nos permite observar la incorporación del líquido iónico pero no de la nanofase, con la espectroscopía Raman se puede observar la incorporación de la nanofase. De esta manera, combinando ambas técnicas se comprueba que tanto el líquido iónico como la nanofase se han incorporado de manera satisfactoria a la matriz polimérica.

#### 4.3.1.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

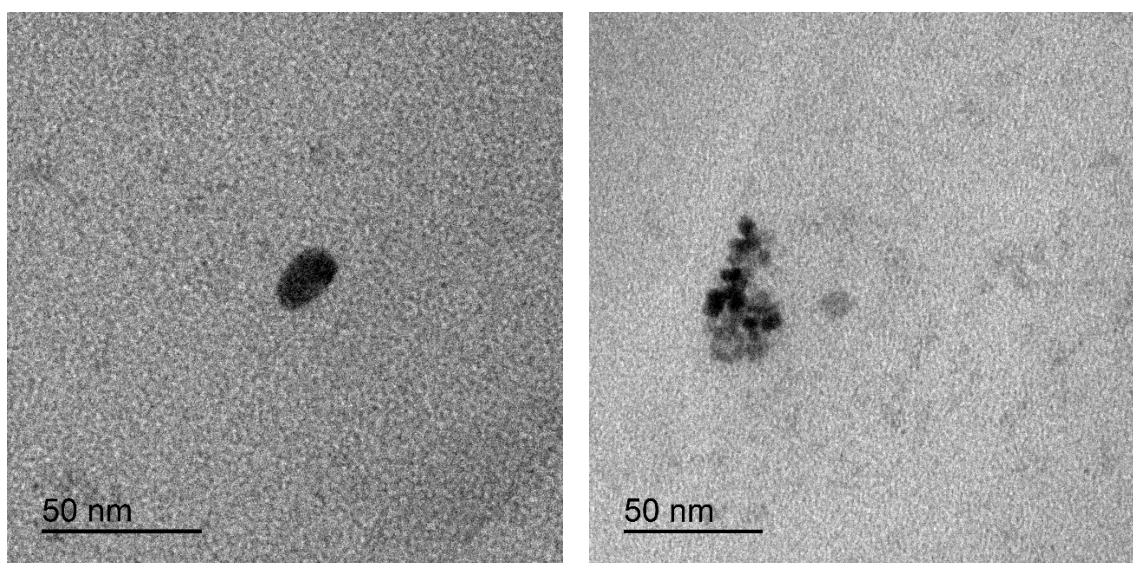
Mediante el microscopio electrónico de transmisión se puede observar no solo la distribución del nanofluido en la matriz polimérica, sino la morfología y el tamaño de las nanopartículas de ZnO.

En la Figura 162 se presenta una micrografía TEM de las nanopartículas de ZnO comercial. Se puede observar que presenta una morfología muy característica [343], formando poliedros, predominando ángulos agudos y paredes rectas.



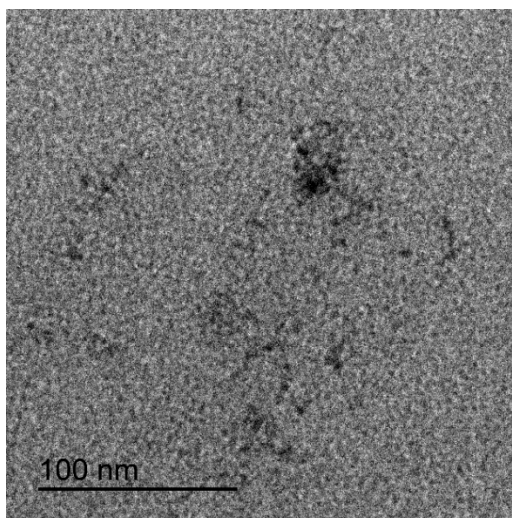
*Figura 162. Micrografía TEM del ZnO comercial.*

En la Figura 163 se muestra una micrografía de las nanopartículas de ZnO formando parte de la muestra PDZ. En la Figura 163a se puede observar una nanopartícula de ZnO en solitario, pudiéndose apreciar que la nanopartícula conserva la morfología poliédrica original. En la Figura 163b se observa que, incluso formando aglomerados, las paredes rectas con ángulos agudos se mantienen.



*Figura 163. Micrografías TEM del ZnO formando parte de la muestra PDZ.*

Si se observa la muestra a menor número de aumentos (Figura 164) se puede comprobar cómo estas nanopartículas forman pequeños aglomerados, pero están homogéneamente distribuidas en la matriz polimérica.



*Figura 164. Micrografía TEM de la distribución del ZnO en el PDZ.*

#### **4.3.1.6. Ultravioleta-visible (UV)**

Una de las características de interés del PLA es su transparencia, de manera que antes de modificarlo con el nanofluido DSZ se ha estudiado mediante espectroscopía ultravioleta-visible el DSA con diferentes concentraciones de ZnO, variando las longitudes de onda, la temperatura y determinando la turbidez.

En la Figura 165 se comparan los valores de absorbancia en todo el rango de longitud de onda del DSA puro y modificado con diferentes contenidos de nanopartículas. Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente, desde 200 a 1100 nm, que es el rango máximo que permite el equipo. En torno a 450 nm se aprecia un pico en todas las muestras, menos en la del DSA puro, que se atribuye a la presencia de óxido de zinc en las muestras. Se puede ver que, a bajas longitudes de onda, a mayor presencia de óxido de zinc, mayor absorbancia, debido a la coloración de las nanopartículas.

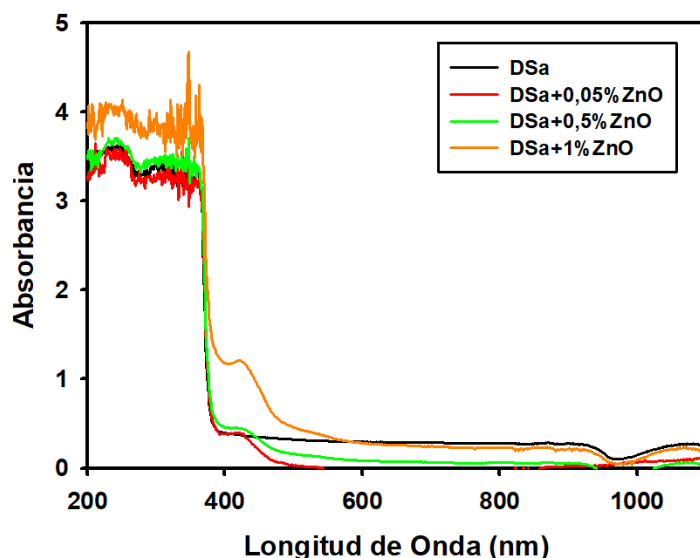


Figura 165. Barrido de longitudes de onda del ultravioleta-visible de DSA+ZnO en diferentes contenidos.

En la Figura 166 se observa el efecto de la temperatura sobre la transmitancia (inversa de la absorbancia) en el DSA puro y en los nanofluidos de DSA con distintos contenidos de nanopartículas de óxido de zinc. El barrido de temperaturas se hace desde 15 °C hasta 95 °C y viceversa, que es todo el rango de temperaturas del equipo, a una velocidad de 0,1 °C/s, con una longitud de onda constante de 500 nm. El objetivo de este ensayo es ver cómo va a afectar a la transmitancia el calentamiento de la muestra. Se puede ver que la adición de las nanopartículas de óxido de zinc otorga estabilidad térmica al DSA, ya que la transmitancia del DSA puro varía mucho con la temperatura, en cambio, se mantiene estable en las muestras con óxido de zinc. Además, a mayor porcentaje de óxido de zinc, menor es la transmitancia de la muestra.

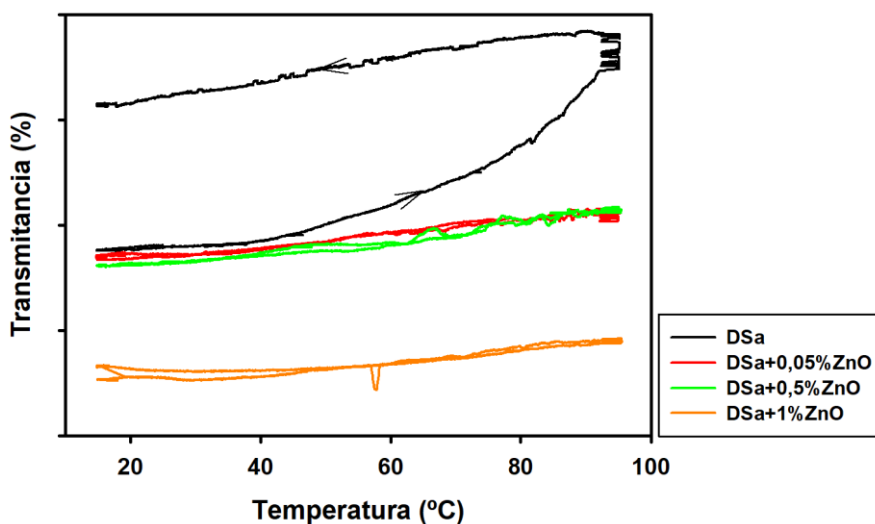


Figura 166. Variación de la transmitancia con la temperatura en UV para el DSA y los distintos nanofluidos.

Finalmente, se estudia la turbidez de la muestra, ya que a menudo, la adición de una nanopartícula aumenta la turbidez de la dispersión. La turbidez se calcula a partir de la intensidad transmitida, aplicando la ecuación 7.

$$\tau = \left( \frac{-1}{L} \right) \cdot \ln \left( \frac{I_t}{I_0} \right) \quad (\text{Eq. 7})$$

Donde:

$I_t$  = Transmitancia (%).

$I_0$  = Intensidad de la luz incidente.

$L$  = Recorrido de la luz en la celda (longitud de la cubeta).

En el caso del ensayo realizado, como se medía la transmitancia en porcentaje,  $I_0$  será 100. La longitud de la cubeta es de 1 cm. En la Figura 167 se puede ver cómo la adición del óxido de zinc aumenta la turbidez del líquido iónico generando un pequeño aumento con las muestras de 0,05% y 0,5% y un aumento sustancial de la turbidez al añadir el 1% de óxido de zinc. Se aprecia además que, como se veía con el barrido de temperatura, la adición de la nanofase provoca que tanto la transmitancia, como la turbidez de la muestra sean más estables con la temperatura.

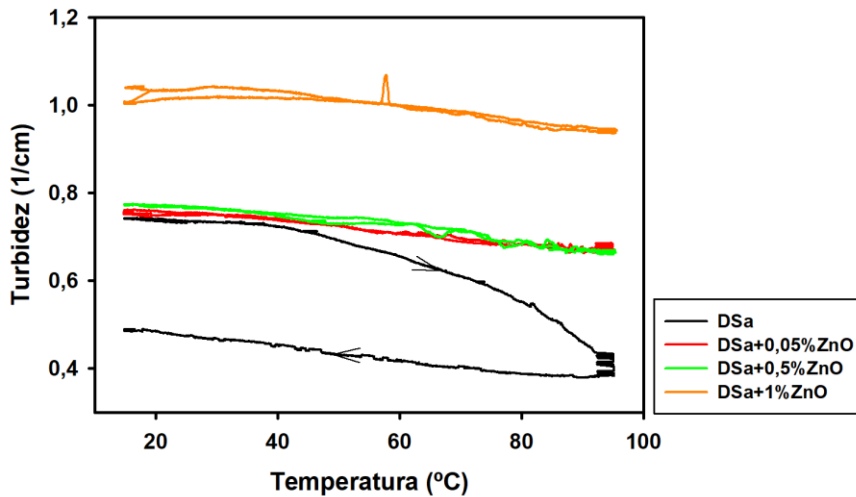


Figura 167. Turbidez de los diferentes nanofluidos preparados.

#### 4.3.1.7. Reología

Se realiza la caracterización reológica de los nanofluidos con el objetivo de estudiar la viscosidad, la estabilidad térmica y la influencia del contenido de nanopartículas en las propiedades reológicas.

El equipo utilizado fue un reómetro *Anton Paar MCR302* cuyas características se presentaron en el apartado 3.2.2.9.2. Previo a cada ensayo se realiza una precizalla constante a  $0,001 \text{ s}^{-1}$  para acondicionar la muestra al ensayo.

En primer lugar, se realiza un ensayo de flujo en estado estacionario aplicando un barrido de cizalla de  $0,001$  a  $3000 \text{ s}^{-1}$  y de  $3000$  a  $0,001 \text{ s}^{-1}$ . Con este ensayo se estudia cómo varía la viscosidad de la muestra con la velocidad de cizalla. En la Figura 168 se pueden observar los resultados de los ensayos de flujo realizados al DSa y a los diferentes nanofluidos. Éstos muestran que al añadir nanopartículas de ZnO, disminuye la viscosidad con respecto al DSa puro. Se puede ver además que el DSa puro presenta un comportamiento completamente Newtoniano, mientras que la muestra con un 0,05% de ZnO presenta

comportamiento no Newtoniano por debajo de  $0,1 \text{ s}^{-1}$ . Ocurre también, aunque de forma más leve, en la muestra con un 0,5% de ZnO. Pese a que no hay una influencia clara de la concentración, se puede afirmar que a partir de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  la muestra tendrá un comportamiento Newtoniano. La disminución de la viscosidad que produce la incorporación del ZnO debe de estar relacionada con un debilitamiento de la estructura del líquido iónico.

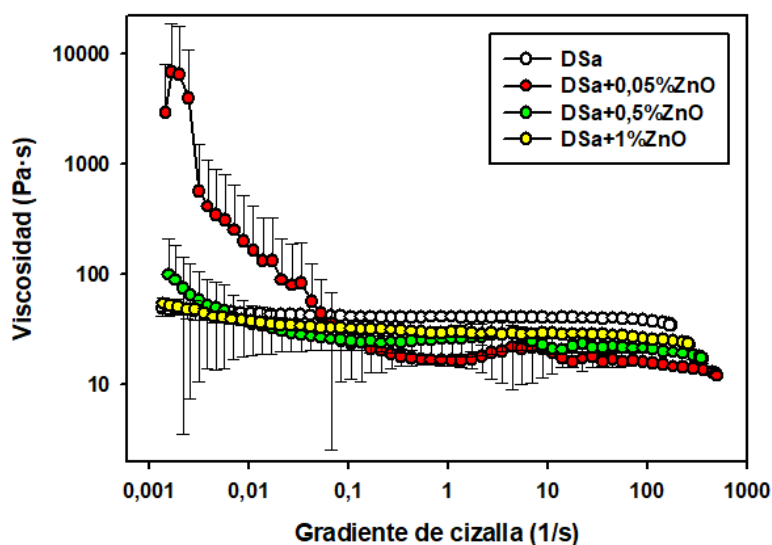


Figura 168. Ensayos de flujo de las diferentes dispersiones de DSa y ZnO.

En la Tabla 67 se presentan los valores de viscosidad para cada una de las dispersiones de DSa y ZnO a partir de un gradiente de cizalla  $1 \text{ s}^{-1}$ , valor a partir del cual el comportamiento de todas las dispersiones es Newtoniano. Se puede observar que la incorporación de ZnO al DSa produce una reducción de la viscosidad en todos los casos, sin embargo, la reducción de la viscosidad no es mayor cuanto mayor es la cantidad de nanopartículas que se incorporan, sino al contrario. Esto ocurre debido a que al incorporar las nanopartículas al líquido iónico hay dos comportamientos que compiten entre sí de forma simultánea: uno que produce una reducción de la viscosidad y otro que produce un aumento. La incorporación de pequeñas concentraciones de nanofase debilita la estructura del líquido iónico, produciendo una disminución de la viscosidad. A su vez, la presencia de la nanofase produce un aumento de la resistencia a fluir, que será mayor al incrementar la concentración de ZnO.

Tabla 67. Valores de viscosidad de las diferentes dispersiones de DSa y ZnO.

	DSa	DSa+0,05%ZnO	DSa+0,5%ZnO	DSa+1%ZnO
Viscosidad (Pa·s)	38,07	16,07	21,68	26,67

Finalmente, se realizan barridos de temperatura de 25 a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  y de  $100$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a un valor de cizalla constante de  $50 \text{ s}^{-1}$  con el objetivo de estudiar cómo varía la viscosidad de la muestra con la temperatura. En la Figura 169 se puede observar una reducción de la viscosidad de todas las muestras con la temperatura. La presencia de las nanopartículas de ZnO no provoca un efecto notable en la variación de la viscosidad con la temperatura, observándose que, en todos los casos, la nanofase reduce la viscosidad del líquido iónico

puro, como se comentaba en el ensayo anterior, posiblemente debido a que las interacciones por puentes de hidrógeno son predominantes frente a las iónicas.

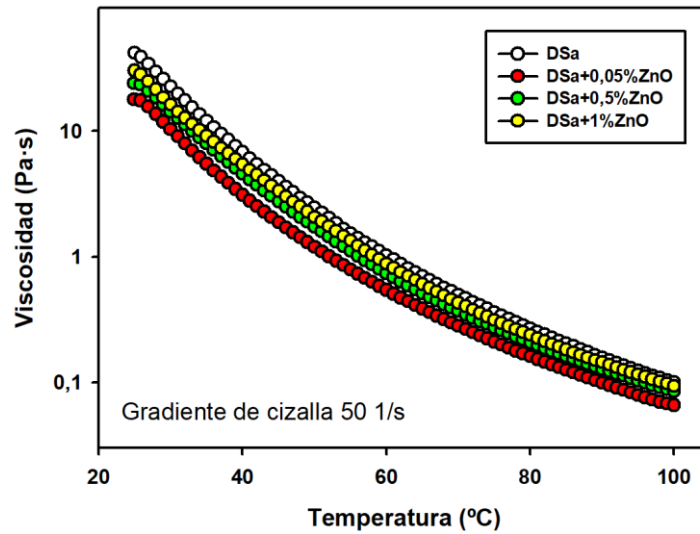


Figura 169. Barridos de temperatura para el DSA puro y los diferentes nanofluidos.

A partir de los barridos de temperatura se realizaron ajustes de la expresión tipo *Abrrenius* (ecuación 5) de donde se obtienen los valores de la constante preexponencial A, que sería la viscosidad de la muestra a temperatura infinita y de  $E_a$ , la energía de activación, que es una forma de medir la resistencia que presenta la muestra a reducir su viscosidad. En la Tabla 68 se puede ver que apenas varían los valores de la  $E_a$  entre las diferentes muestras, por lo que las nanopartículas tienen poca influencia en la variación de la viscosidad con la temperatura.

Tabla 68. Valores de la constante preexponencial (A) y de la energía de activación ( $E_a$ ) del DSA puro y de los diferentes nanofluidos.

	A (Pa·s)	$E_a$ (J/mol)
DSA	$(80 \pm 6) \cdot 10^{-17}$	$95000 \pm 200$
DSA+0,05%ZnO	$(92 \pm 10) \cdot 10^{-17}$	$93000 \pm 300$
DSA+0,5%ZnO	$(1332 \pm 85) \cdot 10^{-17}$	$87000 \pm 200$
DSA+1%ZnO	$(466 \pm 43) \cdot 10^{-17}$	$90000 \pm 200$

#### 4.3.2. Estudio tribológico del nuevo nanofluido y el nuevo nanocomposite

Para el estudio de las propiedades tribológicas se realizan ensayos de punzón sobre disco, diferenciando entre PLA modificado (lubricación interna) y PLA puro sobre el que se aplica una capa de nanofluido (lubricación externa).

El equipo utilizado para la realización de los ensayos punzón sobre disco fue un tribómetro ISC-200 cuyas características se presentaron en el apartado 3.2.3.3.1. Las condiciones del ensayo se describen en el apartado 3.3.8.3.1.

### 4.3.2.1. Lubricación externa

Como se ha comentado, la lubricación externa se realiza aplicando el DSa puro y el nanofluido sobre discos de PLA puro. La cantidad de lubricante que se aplica en estos ensayos es de 1 ml.

En la Figura 170 se muestran los resultados de los ensayos tribológicos para PLA puro sin lubricación, el PLA lubricado con el líquido iónico DSa y el PLA lubricado con el nuevo nanofluido DSZ. Se observa que ambos fluidos reducen notablemente el coeficiente de fricción en comparación con el PLA puro.

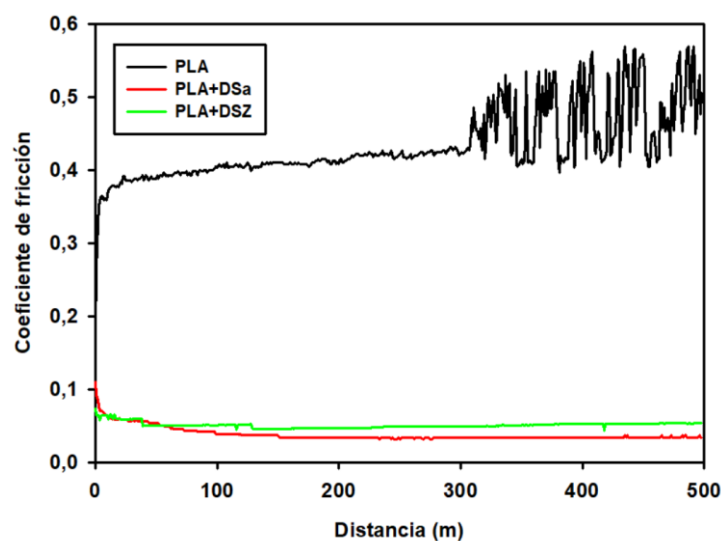


Figura 170. Ensayos tribológicos polímero-acero sin lubricación (PLA) y con lubricación externa (DSa y DSZ).

La Tabla 69 recoge los valores para el coeficiente de fricción obtenidos en los ensayos. Aunque la adición de las nanopartículas de ZnO al líquido iónico DSa no provoque una reducción del coeficiente de fricción frente al líquido iónico puro, se debe tener en cuenta que son valores de coeficiente de fricción sumamente bajos. En ambos casos se logra reducir en torno a un 90% el coeficiente de fricción del PLA sin lubricación.

Tabla 69. Coeficientes de fricción obtenidos en los ensayos tribológicos sin lubricación (PLA) y con lubricación externa (DSa y DSZ).

	Coeficiente de Fricción
PLA	$0,455 \pm 0,033$
DSa	$0,040 \pm 0,003$
DSZ	$0,051 \pm 0,004$

#### 4.3.2.1.1. Estudio microscópico de los punzones

Tras la realización de los ensayos se ha realizado un estudio de los punzones mediante microscopía óptica con el objetivo de observar si ha sufrido desgaste o ha quedado material adherido. En la Figura 144 del apartado 4.2.3.4.1. se pueden ver las fotografías de las bolas tras los ensayos de PLA sin lubricación y de PLA con DSa. En la Figura 171 se muestra la bola de acero inoxidable tras el ensayo de lubricación externa realizado con el nanofluido



DSZ. Como es de esperar, al presentar un coeficiente de fricción tan bajo, no se observa ningún tipo de desgaste ni de material adherido en el punzón.

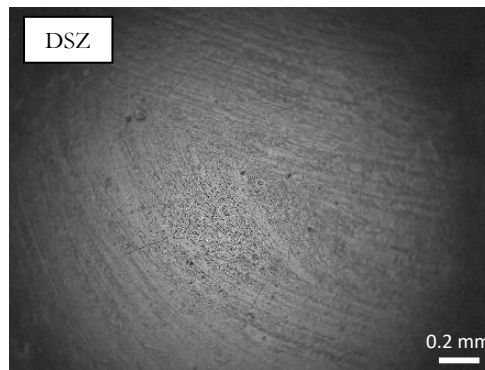


Figura 171. Micrografía óptica de la bola de acero tras el ensayo de lubricación externa realizado con el nanofluido DSZ.

#### 4.3.2.1.2. Perfilometría de los discos de PLA tras los ensayos de lubricación externa realizados

Se estudió la topografía superficial de las probetas con el fin de valorar el posible daño superficial producido tras los ensayos realizados. En la Figura 172 se observa que tras el ensayo realizado con el nanofluido DSZ como lubricante, la huella en la superficie de la probeta es inapreciable, por lo que no es posible cuantificar el desgaste ni el daño superficial.

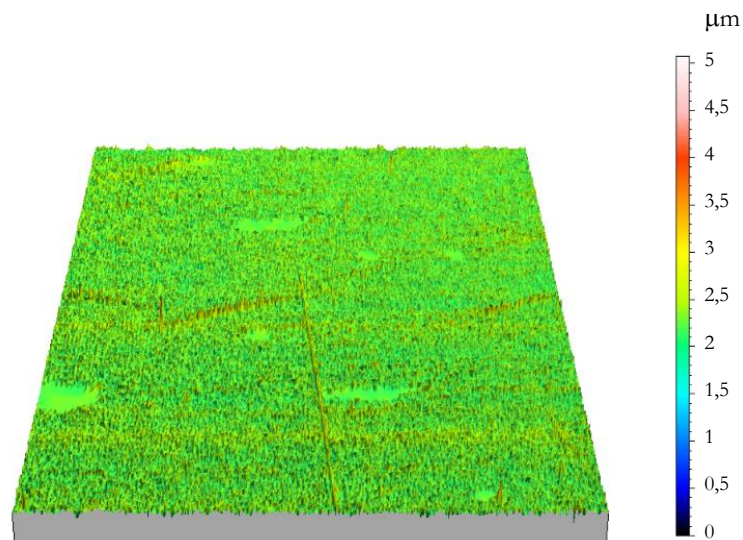


Figura 172. Topografía de la superficie de PLA tras el ensayo de lubricación externa realizado con DSZ.

#### 4.3.2.2. Lubricación interna

Se han estudiado las propiedades tribológicas de las muestras de PLA modificado con el nanofluido, PDZ. En la Figura 173 se presentan los resultados correspondientes a los ensayos punzón sobre disco realizados a las muestras PLA, PDSa y PDZ. Se observa que la severidad del daño superficial en el PLA puro da lugar a un coeficiente de fricción muy elevado, con un pronunciado efecto *stick-slip* a partir de 300 metros de distancia de

deslizamiento. Los nuevos nanocomposites que contienen tanto el líquido iónico puro como el modificado con las nanopartículas de ZnO presentan un excelente comportamiento tribológico, con bajos valores de coeficiente de fricción. La presencia de la nanofase elimina el intervalo de alta fricción al inicio del ensayo (*running-in*) que se observa para el material modificado con el líquido iónico puro.

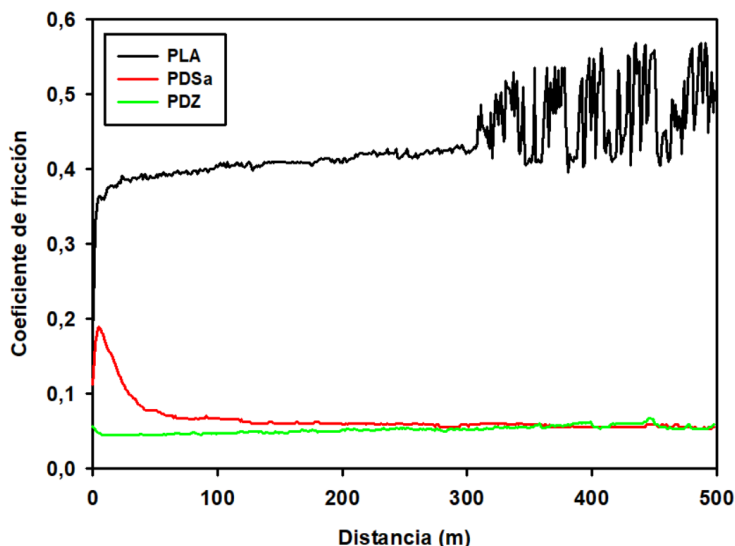


Figura 173. Evolución de los coeficientes de fricción con la distancia de deslizamiento en los ensayos de lubricación interna.

En la Tabla 70 se presentan los valores medios de los coeficientes de fricción correspondientes a los ensayos mostrados. Se puede ver que el material que presenta un menor coeficiente de fricción es el modificado con el nanofluido, que reduce el coeficiente de fricción del PLA en un 88,79%. Se demuestra de este modo el carácter lubricante del líquido iónico DSA y del nanofluido DSZ incorporados a la matriz polimérica.

Tabla 70. Coeficientes de fricción obtenidos en los ensayos tribológicos en PLA, PDSa y PDZ.

Muestra	Coefficiente de Fricción
PLA	$0,455 \pm 0,033$
PDSa	$0,069 \pm 0,002$
PDZ	$0,051 \pm 0,004$

#### 4.3.2.2.1. Estudio microscópico de los punzones

En la Figura 174 se presenta una micrografía óptica de la bola de acero tras el ensayo realizado sobre el PDZ. Como ocurría en la lubricación externa, aunque en este caso no existe un lubricante entre la probeta y el punzón, los coeficientes de fricción obtenidos son tan bajos que la bola no ha sufrido desgaste alguno ni presenta material adherido.



Figura 174. Micrografía óptica de la bola de acero tras el ensayo realizado sobre el PDZ.

#### 4.3.2.2.2. Topografía superficial del disco de PDZ tras los ensayos de lubricación interna.

Finalmente, se ha estudiado la topografía superficial de la muestra PDZ después del ensayo tribológico. En la Figura 175 se observa en primer lugar que no existe huella de desgaste, debido al excelente comportamiento tribológico, de acuerdo con los bajos valores obtenidos para el coeficiente de fricción y con la ausencia de daño superficial en la bola de acero. En segundo lugar, se puede ver que el PDZ es un material poroso, de manera que el mecanismo propuesto es el de autolubricación, ya que el nanofluido puede migrar hasta la superficie en la zona de contacto con la bola de acero, lo que explica que los resultados de lubricación interna, en ausencia de lubricante añadido superficialmente, sean semejantes a los de lubricación externa. Ocurre lo mismo cuando se modifica el PLA con DSa en ausencia de nanopartículas de ZnO (Figura 139).

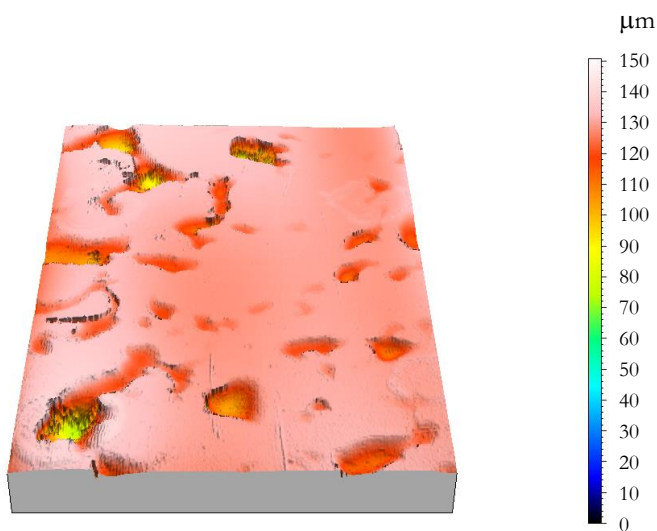


Figura 175. Topografía superficial de la muestra PDZ tras el ensayo tribológico.

#### 4.4. Impresión 3D de PLA modificado con el líquido iónico Hexafluorofosfato de 1-butil-1-metilpirrolidinio (LPI104)

Atendiendo a los resultados obtenidos con la modificación del PLA en las secciones anteriores se plantea realizar impresión 3D de uno de los polímeros modificados, realizando la recogida del material tras ser extruido en forma de filamento, e imprimirlo con la geometría deseada.

Se opta por modificar el PLA con el líquido iónico LPI104. En el apartado 3.3.2.4. se puede ver todo el proceso de modificación del PLA, extrusión, recogida e impresión 3D.

##### 4.4.1. Caracterización del PLA *Ingeo Biopolymer 2003D* y el nuevo nanocomposite PLP

Previa a la impresión 3D se realiza una caracterización de los materiales extruidos mediante las técnicas TGA, DSC, FTIR y reología para evaluar en qué medida la incorporación del líquido iónico ha modificado ciertas propiedades de la matriz polimérica.

##### 4.4.1.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura 176 se muestran los resultados del análisis termogravimétrico realizado a ambas muestras. El método utilizado se puede ver en el apartado 3.3.5.7. El líquido iónico apenas causa cambios en la degradación térmica del PLA. En ambos casos las cadenas del polímero comienzan a degradarse aproximadamente a 350 °C, habiéndose descompuesto prácticamente en su totalidad antes de alcanzar los 380 °C.

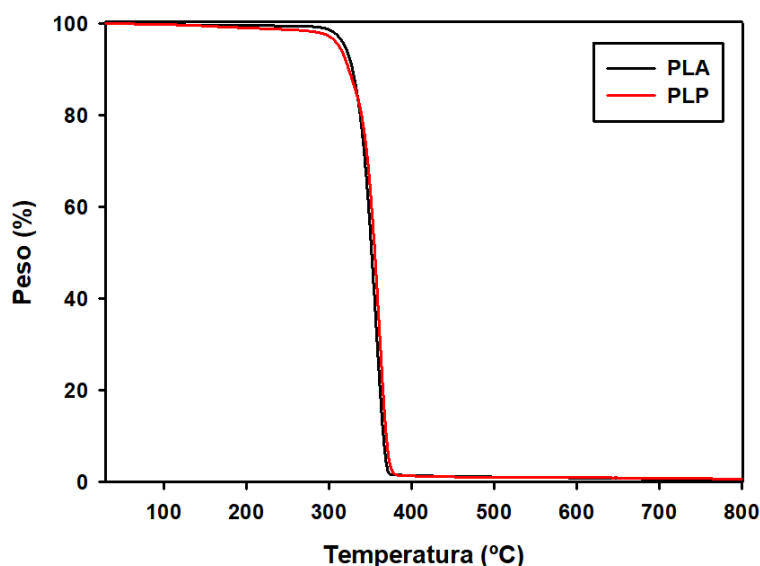


Figura 176. Análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras de PLA y PLP.

En la Tabla 71 se presentan las diferentes temperaturas de degradación de ambas muestras, observándose que no hay cambios significativos en ninguna de ellas.

Tabla 71. Temperaturas de descomposición de la muestra PLA y PLP.

	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>75%</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	T <sub>25%</sub> (°C)
PLA	368,4	352,3	362,4	370,6
PLP	360,1	355,3	366,2	374,1

#### 4.4.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se ha realizado una calorimetría diferencial de barrido del PLA puro y el nuevo nanocomposite (PLP) con el objetivo de evaluar el comportamiento térmico y la cristalinidad del polímero con la adición del líquido iónico.

El método utilizado se puede ver en la sección 3.3.5.6. En la Figura 177 se representa el flujo de calor frente a la temperatura para las muestras PLA y PLP. En ambas muestras se aprecia una transición vítrea, una cristalización en frío y una fusión. La temperatura de transición vítrea en torno a 60 °C, prácticamente no se ve afectada con la adición del líquido iónico. La temperatura de cristalización, en ambos casos, está en torno a 100 °C. Análogamente, en torno a 150 °C ocurre la fusión de ambos polímeros.

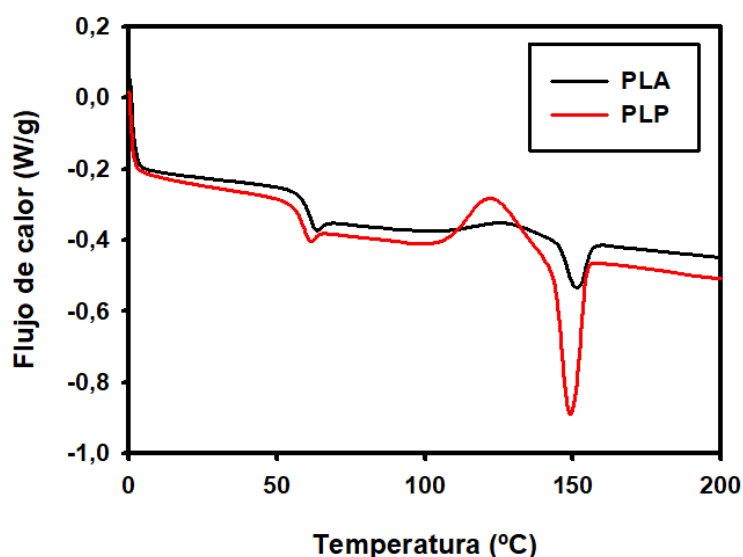


Figura 177. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las muestras PLA y PLP.

Se ha calculado el porcentaje de cristalinidad de estas muestras utilizando la ecuación 8 propuesta en las referencias [344], [345], donde  $\Delta H_m$  es la entalpía de fusión,  $\Delta H_{cc}$  es la entalpía de cristalización y  $\Delta H^0$  es la entalpía de fusión de un PLA 100% cristalino, que en este caso es de 93,7 J/g.

$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H^0} \times 100 \quad (Eq. 8)$$

En la Tabla 72 se recogen las temperaturas de transición vítrea, cristalización, fusión, las entalpías y el porcentaje de cristalinidad de las muestras PLA y PLP. Se puede observar que no hay diferencias sustanciales en las temperaturas y la cristalinidad es prácticamente nula debido a que las entalpías de cristalización y de fusión son prácticamente iguales. Ambos

materiales son amorfos a temperatura ambiente pero cuando se alcanzan los 100 °C aproximadamente, se produce una cristalización en frío [346]. Este hecho es de vital importancia a la hora de establecer las temperaturas de trabajo y procesado del material.

Haciendo un análisis de los valores de las entalpías de cristalización y de fusión, se observa que éstas se multiplican por tres con la adición del líquido iónico. Por lo tanto, este aditivo parece aumentar la cristalinidad del material a altas temperaturas.

Tabla 72. Temperaturas de transición vítrea, cristalización y fusión de las muestras PLA y PLP.

	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>cc</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	χ <sub>c</sub> (%)
PLA	59,6	104,4	5,13	151,0	5,43	0,32
PLP	57,6	105,8	17,94	149,0	18,30	0,38

El hecho de que ambos materiales presenten propiedades calorimétricas similares es positivo a la hora de diseñar las condiciones de la impresión 3D de estos materiales, ya que se podrán utilizar condiciones similares.

#### 4.4.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Se ha realizado un estudio mediante espectroscopía infrarroja para verificar si la incorporación del líquido iónico en la matriz polimérica ha sido satisfactoria. Esto se verá si los picos característicos del LPI104 aparecen entre los picos del PLA.

En la Figura 178 se presenta el espectro FTIR de las muestras de PLA puro y del nuevo nanocomposite PLP. Esto ya se realizó en el apartado 4.4.1.3. pero como se está usando un nuevo PLA, se realiza de nuevo. Los picos que aparecen en este PLA son los mismos que aparecían en el otro (Tabla 27). Se puede observar que, al igual que ocurría en el apartado anterior, al incorporar el líquido iónico aparece un pico a 559 cm<sup>-1</sup> el cual se corresponde con uno de los picos característicos del LPI104, demostrándose así la presencia de líquido iónico en el nuevo material PLP.

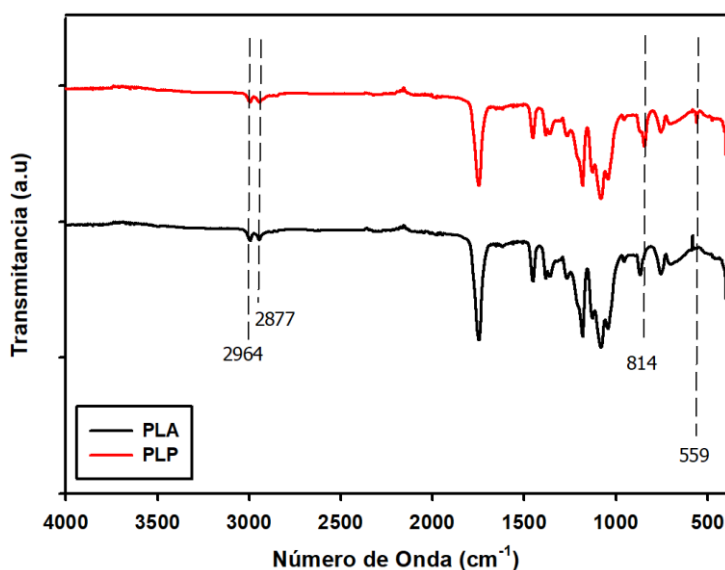


Figura 178. FTIR de PLA, PLP y del líquido iónico LPI104

#### 4.4.1.4. Reología

A través de la reología se han evaluado las propiedades viscoelásticas de los dos materiales. Lo primero que se determina es la región de viscoelasticidad lineal (LVR). En la Figura 179 se representan el módulo elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) frente a la deformación para las muestras de PLA y PLP. Se decidió realizar los ensayos a 180 °C para asegurarnos de estar por encima de la temperatura de fusión obtenida en el DSC, pero por debajo de la temperatura de degradación obtenida en el TGA. Se puede observar que, para ambos materiales, tanto el módulo elástico como el viscoso se mantienen constantes en todo el rango de deformación estudiado, observándose para el PLA una ligera caída en los valores de  $G'$  y  $G''$  en torno al 80% de deformación, de manera que se puede asegurar que es posible trabajar en un rango de deformación entre 0,01% y el 80%, donde ninguno de los materiales se va a degradar. Ambos materiales presentan un rango de deformación bastante amplio. Se observa además que tanto el módulo elástico ( $G'$ ) como el módulo viscoso ( $G''$ ) son menores para el PLP, lo que significa que el nanocomposite presenta una mayor fluidez, ofreciendo una menor resistencia a la deformación, hecho que se evalúa más profundamente en los ensayos de barrido de frecuencia.

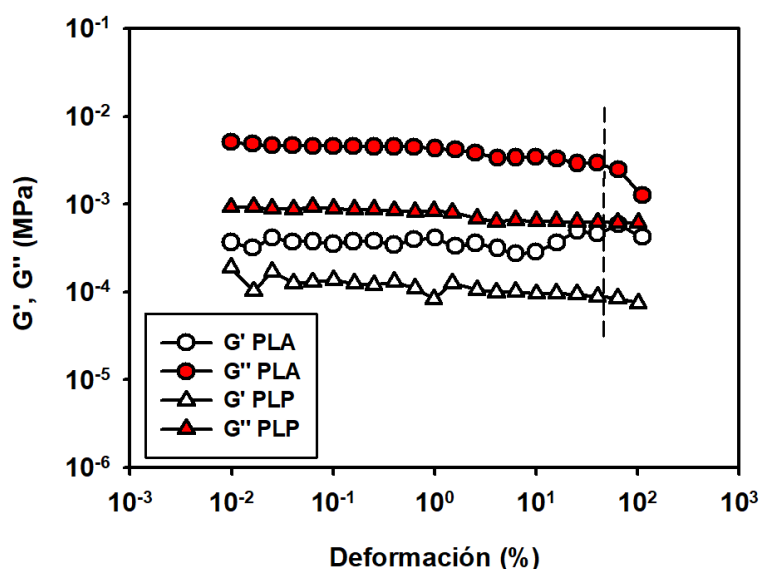


Figura 179. Variación de los valores de  $G'$  y  $G''$  frente a la deformación en PLA y PLP.

Una vez determinada la región de viscoelasticidad lineal, se han realizado ensayos a un valor de deformación constante, variando la frecuencia. Los ensayos se realizaron a un valor de deformación del 0,5% y un rango de frecuencia entre 100 y 0,01 Hz. En la Figura 180a se representan los valores del módulo elástico y del módulo viscoso frente a la frecuencia. En la Figura 180b se representa la viscosidad frente a la frecuencia. Tal y como se comentaba anteriormente, al añadir el líquido iónico las propiedades viscoelásticas disminuyen, siendo el PLP el que presenta menores valores de  $G'$ ,  $G''$  y viscosidad. Casi en la totalidad del ensayo  $G''$  es mayor que  $G'$ , de manera que para ambos materiales predomina un comportamiento viscoso, salvo a altos valores de frecuencia, donde  $G'$  pasa a ser mayor que  $G''$ , predominando un comportamiento elástico.



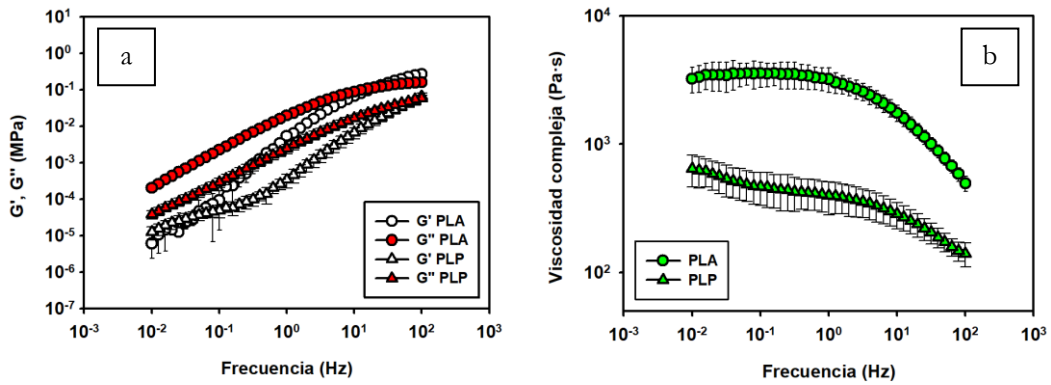


Figura 180. Variación de  $G'$ ,  $G''$  (a) y la viscosidad (b) frente a la frecuencia en PLA y PLP.

A partir de este punto en el que  $G'$  y  $G''$  se cruzan, se puede calcular el tiempo de relajación, que es el tiempo que tarda el material en volver a su estado normal tras sufrir una deformación. Se observa que en el caso de PLP se necesita una mayor frecuencia para que  $G'$  sea mayor que  $G''$ , o lo que es lo mismo, la muestra tendrá un menor tiempo de relajación, debido a que, con la adición del líquido iónico, las uniones entre las cadenas poliméricas se ven debilitadas, facilitando el movimiento entre estas, aumentando así la fluidez del material. En la Tabla 73 se presentan los valores de los tiempos de relajación para PLA y PLP. Se puede observar que, como se veía en la Figura 180a, el PLP presenta un tiempo de relajación inferior al del PLA.

Tabla 73. Tiempos de relajación de las muestras PLA y PLP.

PLA	PLP
$0,047 \pm 0,011$ s	$0,013 \pm 0,002$ s

Observando los valores de la Tabla 34 se puede comprobar que a 180 °C, el PLA utilizado en la sección anterior tenía un tiempo de relajación de 0,08 s, que es casi el doble del polímero utilizado en este estudio. Esta diferencia puede ser debida a diversos factores como el peso molecular o la aditivación de estos polímeros comerciales.

#### 4.4.2. Estudio de la superficie de la probeta obtenida mediante impresión 3D

En la Figura 181 se pueden observar las superficies de cada material, diferenciando entre la cara superior y la inferior. Como se puede observar, al realizar la impresión en cama caliente, los canales de impresión se solapan, quedando una superficie sin canales diferenciados, ya que la temperatura de la cama es superior a la temperatura de transición vítrea del polímero, de manera que el polímero sigue fluyendo, formando una superficie homogénea. En cambio, en la cara superior se pueden apreciar los canales de impresión, quedando espacios notables entre las zonas por donde se ha impreso el polímero. Si se comparan ambos materiales, se puede ver que el efecto fluidizante del líquido iónico observado en la reología hace que en la cara superior los canales de impresión no se diferencien tan bien como en la muestra PLA, y en la cara inferior se haya formado una capa mucho más homogénea, debido a la mayor capacidad de fluir del PLP.



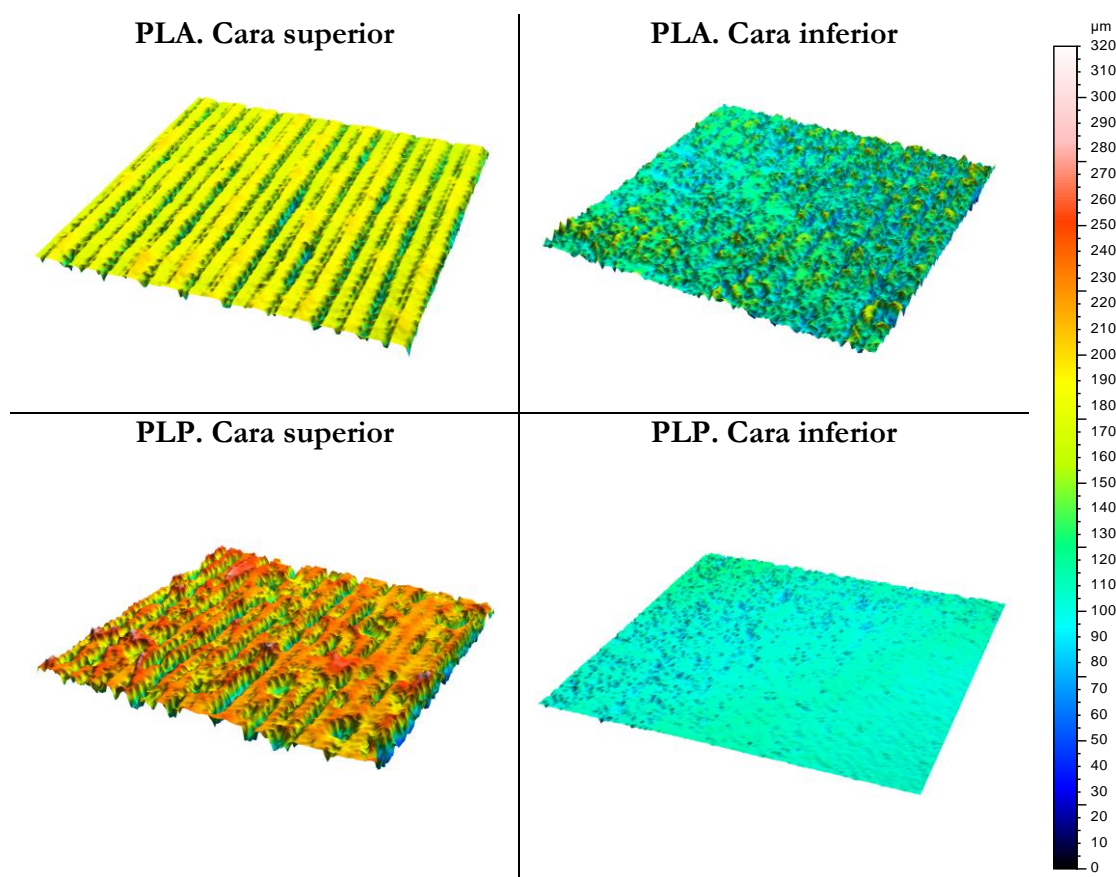


Figura 181. Topografía de las superficies de las muestras PLA y PLP impresas en 3D.

Comprobada la existencia de diferencias notables en las topografías, se midieron las rugosidades de ambas muestras, por ambas caras. Se puede observar en la Tabla 74 que en el caso del PLA no hay diferencias de rugosidad tan notables como en el PLP. Debido al efecto comentado anteriormente del líquido iónico en la matriz polimérica, en la cara superior es el PLP el que mayor rugosidad presenta. En cambio, en la cara inferior, es el que presenta menor rugosidad.

Tabla 74. Rugosidades por ambas caras de las muestras PLA y PLP.

Material	Rugosidad ( $\mu\text{m}$ )	
	Cara superior	Cara inferior
PLA	12,68	15,06
PLP	23,47	3,51

De esta forma, viendo que existen diferencias notables entre la cara superior y la inferior y además existe una clara dirección de impresión, es necesario realizar ensayos en diferentes caras y direcciones.

#### 4.4.3. Ensayos tribológicos de deslizamiento lineal oscilatorio

Se estudia el comportamiento tribológico de las probetas impresas en 3D. Se realizan ensayos en ambas caras de la probeta, siendo la cara inferior la que queda apoyada en la cama caliente, y la cara superior aquella con la que finaliza la impresión. Además, se distingue si el ensayo se realiza de manera longitudinal a la dirección de impresión, “L”, o

transversal a esta, “T”. La configuración utilizada para realizar los ensayos es de deslizamiento lineal oscilatorio y las condiciones se pueden encontrar en la sección 3.3.8.3.

En la Figura 182 se representa el patrón de impresión utilizado, y la dirección respecto a este de cada tipo de ensayo.



Figura 182. Esquema de una probeta con la orientación de la impresión 3D y las direcciones de deslizamiento

En primer lugar se va a analizar el efecto de la adición del líquido iónico en el PLA en la cara superior de las probetas. En la Figura 183 se muestran los resultados de los ensayos realizados en la cara superior, de forma longitudinal, o lo que es lo mismo, en la dirección de la impresión. Se puede ver que el PLA puro alcanza rápidamente un estado estacionario con valores de coeficiente de fricción muy elevados. En contraste, el PLP muestra un paulatino incremento del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento, aunque al final del ensayo, ambos coeficientes de fricción son similares.

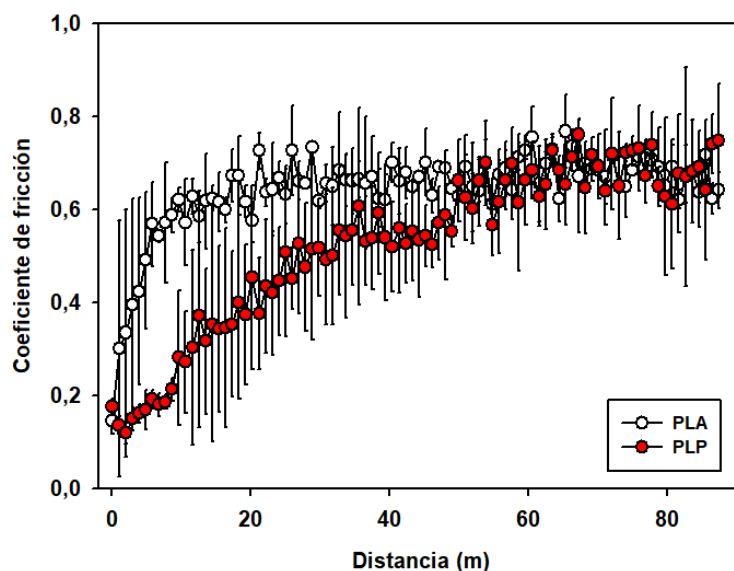


Figura 183. Variación de los valores del coeficiente de fricción con la distancia en los ensayos longitudinales realizados sobre la cara superior de las probetas de PLA y PLP.

En cuanto a los ensayos transversales, en la Figura 184 se pueden ver que el comportamiento del PLA es similar al de los ensayos longitudinales, sin embargo, en el

caso de la muestra modificada, el incremento en el coeficiente de fricción es mucho más lento, alcanzando valores de fricción altos al final del ensayo. Solo al final del ensayo el coeficiente de fricción del PLP se iguala al del PLA, mostrando así un comportamiento tribológico mucho mejor que la muestra pura en la dirección transversal. Esto se puede deber a que al realizar el ensayo de forma transversal, se rompe antes la capa superficial y aparezca el líquido iónico, reduciendo el rozamiento, provocando esta diferencia notable entre la muestra modificada y sin modificar, más evidente que en el ensayo longitudinal.

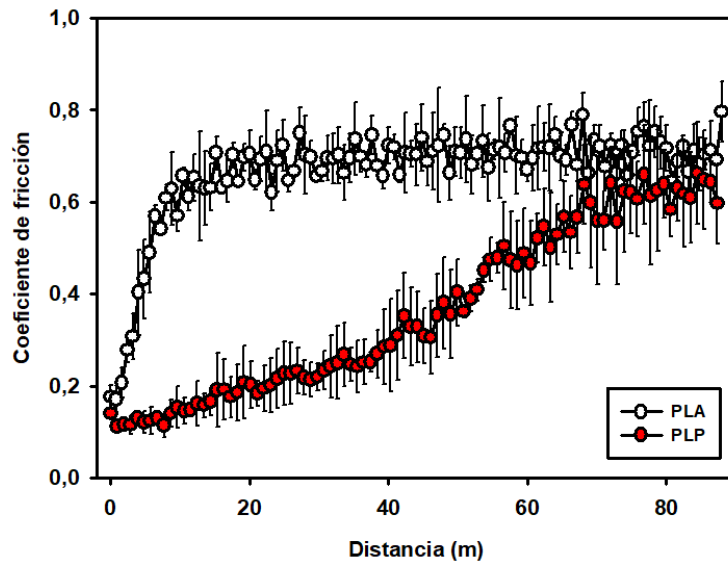


Figura 184. Variación de los coeficientes de fricción con la distancia en ensayos transversales sobre la cara superior de las probetas PLA y PLP.

Pasando a la cara inferior, en la Figura 185 se muestran los resultados de los ensayos longitudinales realizados para ambos materiales. En primer lugar, se puede ver que el coeficiente de fricción en la cara inferior es mucho más bajo que en la cara superior. Comparando ambas muestras, se puede ver que en la cara inferior el comportamiento es similar. No existe un aumento del coeficiente de fricción como ocurría con la cara superior, mostrando durante todo el ensayo un coeficiente de fricción prácticamente constante. Esto se puede deber a que, al estar en contacto con la cama calefactada, no existen surcos de impresión, de manera que no se llega a romper la capa superficial del polímero, mostrando un coeficiente de fricción más bajo en ambos casos. El efecto de la presencia del líquido iónico se limita a la reducción del coeficiente de fricción durante los primeros metros de deslizamiento, evitando el mecanismo *running-in* del PLA puro.

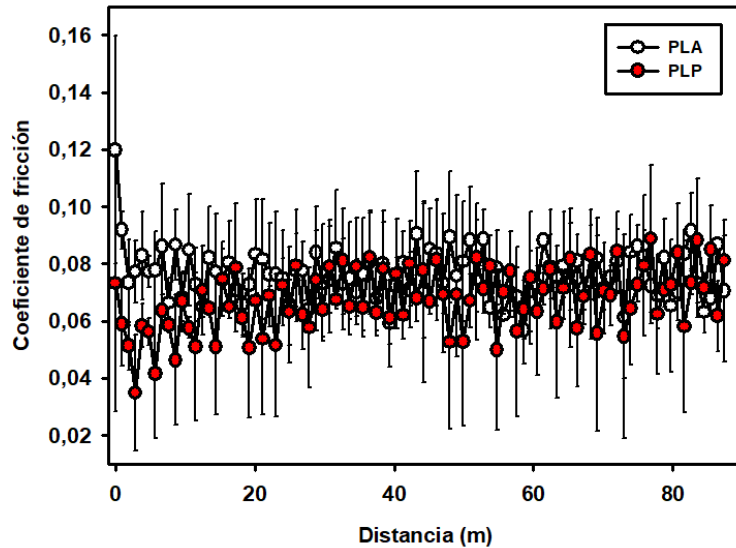


Figura 185. Variación de los coeficientes de fricción con la distancia en ensayos longitudinales sobre la cara inferior de las probetas PLA y PLP.

En la Figura 186 se pueden ver los resultados de los ensayos transversales, los cuales son muy parecidos a los longitudinales, posiblemente debido a que como se comentó anteriormente, al estar en contacto con la cama calefactada, los surcos desaparecen, formándose una capa uniforme, por lo que los ensayos longitudinales y transversales presentan un comportamiento similar. Al igual que ocurría en los ensayos longitudinales, el líquido iónico disminuye los valores de alta fricción al inicio del ensayo.

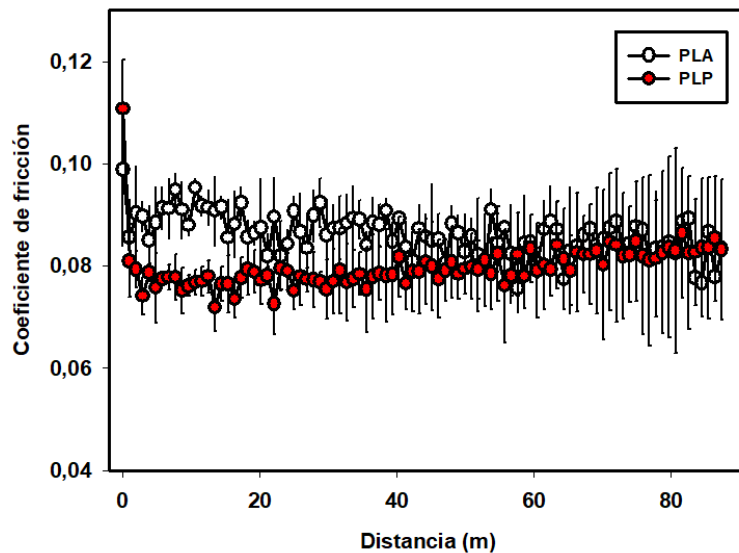


Figura 186. Variación de los coeficientes de fricción con la distancia en ensayos transversales sobre la cara inferior de las probetas PLA y PLP.

En la Figura 187 se han reunido todos los coeficientes de fricción de los diferentes ensayos realizados, para las dos muestras estudiadas. Se puede apreciar perfectamente cómo los coeficientes de fricción en la cara inferior son notablemente más bajos que en la cara superior. Además, se puede apreciar una reducción del coeficiente de fricción en la muestra modificada con líquido iónico cuando se ensaya la cara superior, sobre todo en la dirección

transversal a la dirección de impresión. Este fenómeno puede deberse a que, al romperse la capa superficial del polímero, se genera un fenómeno de autolubricación, habiendo así una diferencia entre los coeficientes de fricción del PLA y del PLP, que no existe al ensayar la cara inferior, donde posiblemente no se produce esa ruptura de la capa superficial, debido a que las condiciones de deslizamiento son más suaves al no existir surcos de impresión, gracias a la cama calefactada de la impresora.

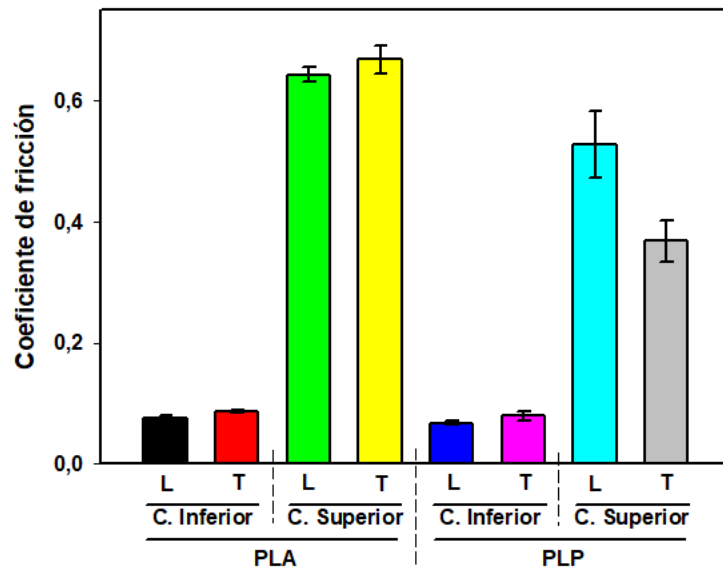


Figura 187. Coeficientes de fricción medios de los ensayos tribológicos realizados en las probetas de PLA y PLP.

#### 4.4.4. Perfilometría de las probetas ensayadas

Una vez realizados los ensayos tribológicos y vistas las diferencias entre ambos materiales y los diferentes ensayos diseñados, se realiza una perfilometría sobre las zonas ensayadas para ver el daño superficial en la probeta.

En la Figura 188 se presentan las topografías superficiales de los ensayos realizados sobre PLA. Se puede observar, en primer lugar, que la cara inferior es mucho más uniforme que la cara superior, incluso después de los ensayos, no existiendo huella ni en el ensayo longitudinal, ni en el transversal. En cuanto a la cara superior se puede ver que el desgaste es muy parecido en ambos ensayos, viéndose una huella no muy pronunciada, que en ninguno de los dos casos es superior a la profundidad de los canales de impresión.

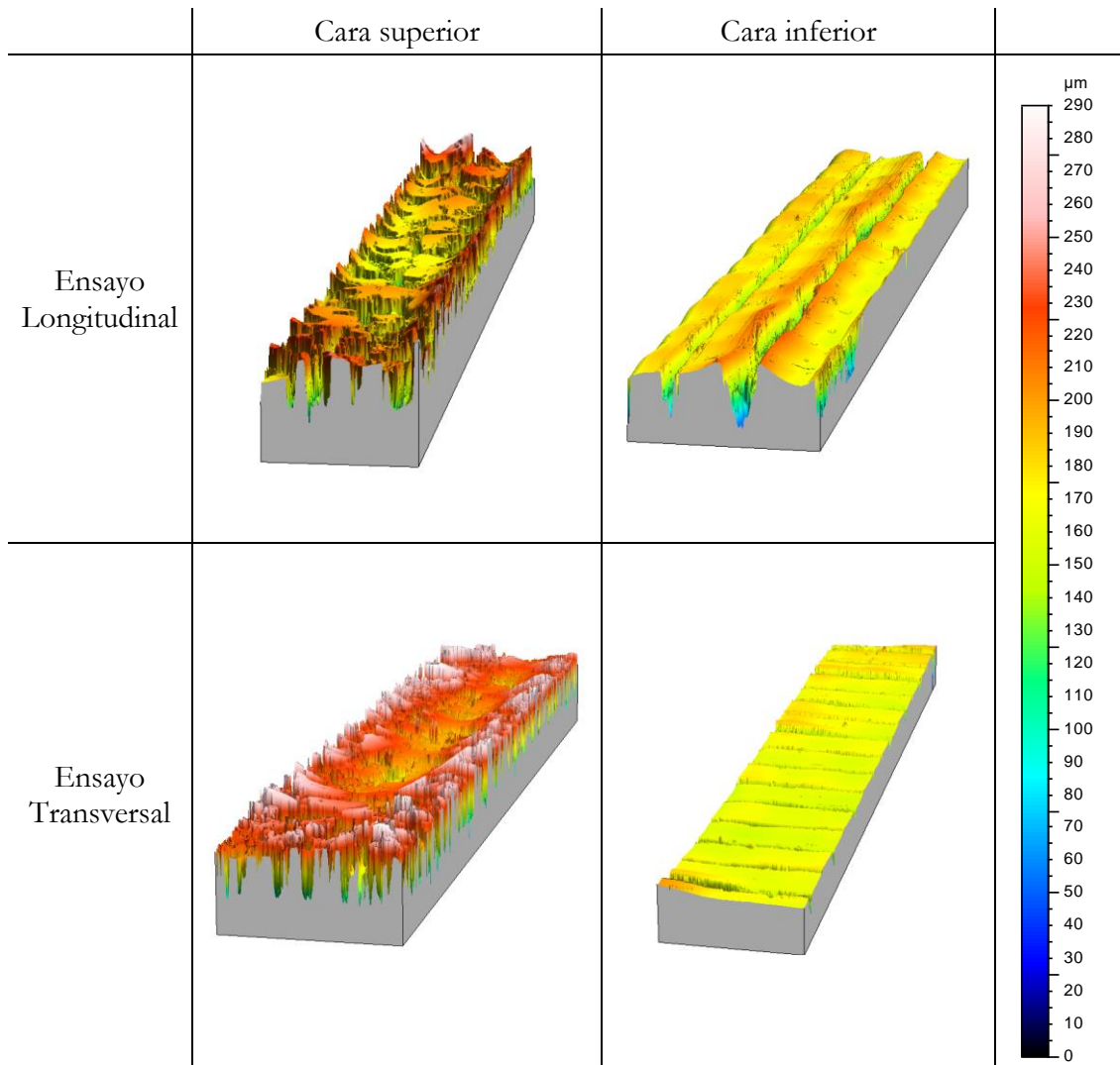


Figura 188. Topografías superficiales tras los ensayos realizados sobre el PLA.

A continuación se estudian los perfiles de los ensayos realizados sobre el PLP. En la Figura 189 se pueden encontrar todas las topografías superficiales de los ensayos realizados sobre el PLP. En cuanto a la cara superior, se aprecia una gran irregularidad en la superficie, viéndose que el ensayo transversal es más uniforme que el longitudinal. Esto puede deberse a que, al producirse desgaste, se libera líquido iónico, produciéndose un efecto autolubricante, el cual no aparece en el ensayo longitudinal, ya que no se produce desgaste de la superficie. En cuanto a la cara inferior se puede ver que la huella es inapreciable en ambos ensayos. A diferencia del PLA, los canales de impresión no se diferencian, debido posiblemente al aumento de la fluidez del polímero que hace que, tras la deposición, se forme una capa uniforme. Este efecto es más notable en la capa inferior debido a que la cama de impresión está a 60 °C en todo el proceso. Como ocurría con el PLA, ninguna de las huellas de desgaste es superior a la altura de la capa de impresión.

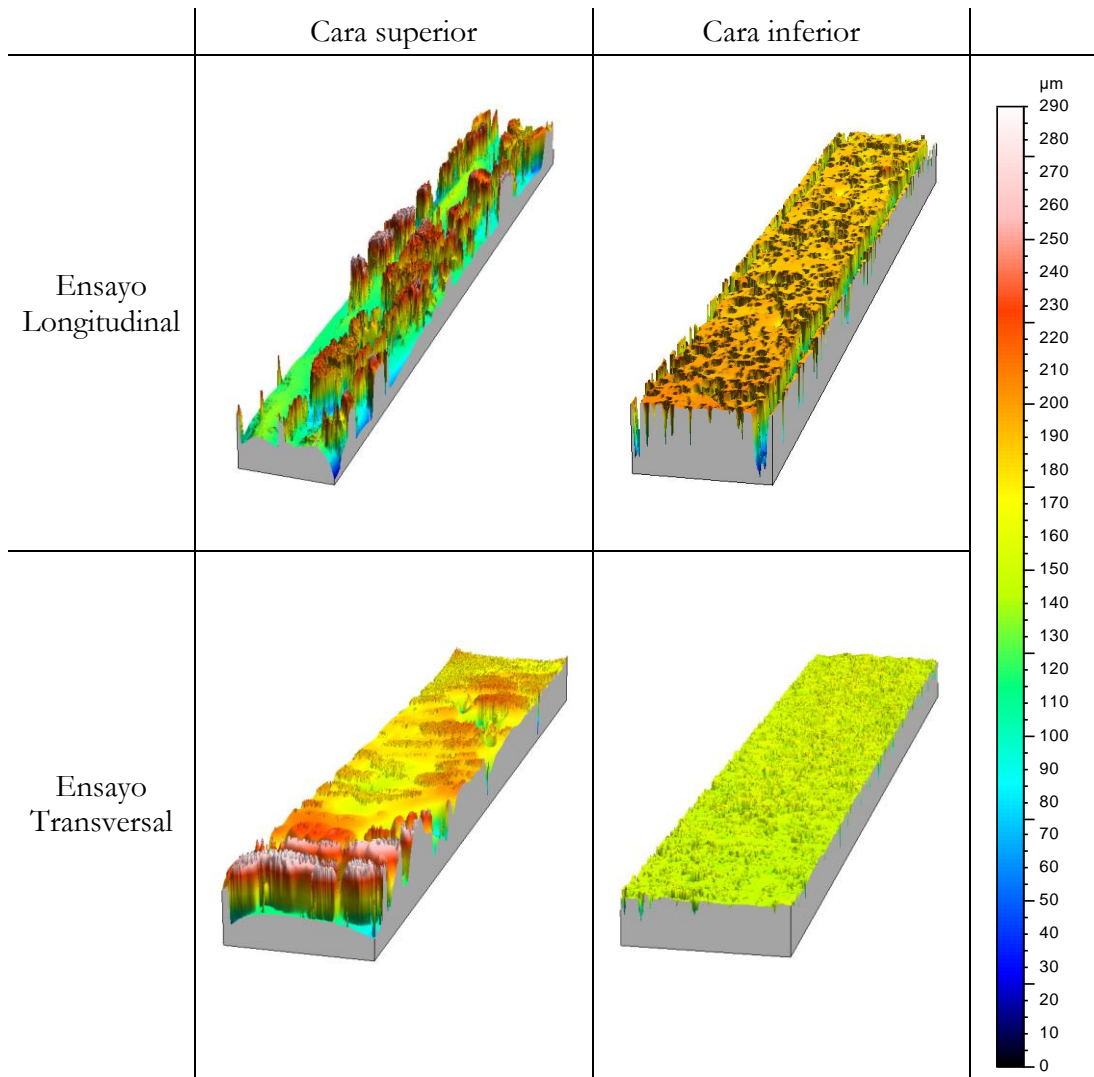


Figura 189. Topografías superficiales tras los ensayos realizados sobre el PLP.

# Conclusiones



## 5. Conclusiones

A continuación, se pasa a enumerar las principales conclusiones de la presente tesis doctoral.

1. Se ha evaluado la procesabilidad de un bioplástico comercial, PLA, mediante extrusión. Para ello, se ha realizado la regulación y ajuste de parámetros de una microextrusora de doble husillo corrotante. Se ha optimizado el proceso de alimentación y extrusión, estudiado la ventana de procesabilidad del bioplástico puro y encontrado las condiciones óptimas de extrusión.
2. Utilizando las condiciones de extrusión del PLA puro se han desarrollado una serie de nuevos materiales por adición de diferentes líquidos iónicos y/o nanofases. Para ello se ha tenido en cuenta el perfil de temperaturas de trabajo, las velocidades de alimentación y extrusión y la energía mecánica específica (SME). Las condiciones de extrusión seleccionadas han permitido un correcto procesado de todos y cada uno de los materiales dando como resultado un filamento con un diámetro adecuado para fabricación aditiva FDM.
3. Mediante mezcla mecánica, en ausencia de disolvente, se han desarrollado nanocomposites con base PLA al que se añade un 1% de nanopartículas de óxido de grafeno, un 5% de un líquido iónico derivado del pirrolidinio, y ambos aditivos. Mediante caracterización espectroscópica FTIR y Raman se observó que la incorporación del líquido iónico mejora notablemente la dispersión de las nanopartículas.
4. Se han estudiado las propiedades viscoelásticas de los nuevos materiales observando que el líquido iónico tiene un efecto lubricante, lo que mejora la ductilidad. Tanto el líquido iónico como el óxido de grafeno reducen notablemente la viscosidad de la matriz polimérica y el tiempo de relajación. Por tanto, la incorporación de estos aditivos mejora la procesabilidad del polímero.
5. Se ha modificado una matriz de PLA con diferentes líquidos iónicos apróticos derivados de imidazolio y un líquido iónico prótico. Mediante las técnicas de caracterización utilizadas se puede observar que la incorporación de los líquidos iónicos es efectiva, obteniendo unos nuevos materiales con unas propiedades térmicas óptimas para su procesado.
6. Se ha caracterizado el comportamiento reológico de los cuatro líquidos iónicos apróticos derivados de imidazolio y del líquido iónico prótico. Los líquidos iónicos apróticos solo presentan comportamiento Newtoniano a altos valores de gradiente de cizalla. El líquido iónico prótico presenta comportamiento Newtoniano en todo el rango de gradiente de cizalla estudiado y es el que presenta mayor viscosidad de todos los líquidos iónicos estudiados.
7. Se realizaron dos tipos de ensayos tribológicos, de movimiento lineal oscilatorio y punzón sobre disco, con los líquidos iónicos apróticos y el prótico como lubricantes externos e internos. Se observó que los líquidos iónicos utilizados reducen notablemente el coeficiente de fricción y el daño superficial, tanto aplicados como lubricantes externos sobre PLA puro, como formando parte del material. En conjunto, el líquido iónico prótico,

que es el más respetuoso con el medio ambiente, es el que mejores propiedades tribológicas presenta.

8. Se han obtenido nuevos nanocomposites de PLA modificado con un 5% del líquido iónico prótico con nanopartículas de óxido de zinc. Mediante FTIR y Raman se puede afirmar que se ha producido la correcta incorporación de ambos aditivos en la matriz polimérica. Mediante reología se observó que la incorporación del óxido de zinc reduce la viscosidad del líquido iónico.

9. En ensayos de punzón sobre disco se ha comprobado que la incorporación del nanofluido reduce drásticamente el coeficiente de fricción y el daño superficial del PLA, tanto como lubricante externo sobre el polímero, como cuando actúa como lubricante interno.

10. Se ha seleccionado otro PLA más apropiado para la fabricación aditiva y se han obtenido filamentos adecuados para su uso en impresión 3D. Se ha modificado el nuevo PLA con un 5% de un líquido iónico derivado del pirrolidinio y se han obtenido filamentos de este nuevo material aptos para impresión 3D. Mediante FDM se han obtenido probetas del nuevo PLA y del nuevo PLA modificado.

11. A través de la reología se observó que la muestra modificada presenta tiempos de relajación mucho menores, mostrando el efecto lubricante del líquido iónico entre las cadenas del polímero, reduciendo su viscosidad, mejorando su procesabilidad.

12. Se realizó un estudio tribológico de las probetas impresas en 3D del nuevo PLA y del nuevo PLA modificado diferenciando entre la cara superior y la inferior de impresión. Se realizaron ensayos de movimiento lineal oscilatorio en el tribómetro en dos direcciones, de forma longitudinal a la dirección de impresión, y de forma transversal a la misma. Se observa que la incorporación del líquido iónico reduce el coeficiente de fricción, produciéndose el fenómeno de autolubricación cuando se genera daño superficial. Se observaron diferencias en los coeficientes de fricción superior e inferior, debido a las diferencias de rugosidad.

## Conclusions

The main conclusions of this Doctoral Thesis are listed below.

1. The processability of a commercial bioplastic, PLA, has been evaluated by extrusion. For this purpose, the regulation and adjustment of parameters of a co-rotating twin-screw microextruder has been carried out. The feeding and extrusion process has been optimized, the processability window of the pure bioplastic has been studied and the optimal extrusion conditions have been found.
2. Using the extrusion conditions of pure PLA, a series of new materials have been developed by the incorporation of different ionic liquids and/or nanophases. The working temperature profile, the feed and extrusion speeds and the specific mechanical energy (SME) have been taken into account. The selected extrusion conditions have allowed a correct processing of each material, resulting in a filament suitable for FDM additive manufacturing.
3. By mechanical mixing, PLA-based nanocomposites have been developed with the addition of 1% wt.% of graphene oxide nanoparticles, 5% wt.% of an ionic liquid derived from pyrrolidinium, and both additives. FTIR and Raman spectroscopic characterization has shown that the addition of the ionic liquid has improved the dispersion of the nanoparticles.
4. The viscoelastic properties of the new materials have been studied, finding that the ionic liquid presents a lubricating effect, which improves the ductility. Both the ionic liquid and graphene oxide have significantly reduced the viscosity of the polymer matrix and the relaxation time. Therefore, the incorporation of these additives has improved the processability of the polymer.
5. A PLA matrix has been modified with different imidazolium-derived aprotic ionic liquids and with a protic ionic liquid. By means of the characterization techniques used, it can be observed that the incorporation of the ionic liquids has been effective, obtaining new materials with optimum thermal properties for processing.
6. The rheological behavior of the four imidazolium-derived aprotic ionic liquids and the protic ionic liquid has been characterized. The aprotic ionic liquids only exhibit Newtonian behavior at high shear rate values. The protic ionic liquid has shown Newtonian behavior throughout the shear rate range studied and is the most viscous of all the ionic liquids studied.
7. Two types of tribological tests have been conducted, linear reciprocating sliding and unidirectional rotation pin-on-disc, with aprotic and protic ionic liquids as external and internal lubricants. It was observed that the ionic liquids used have significantly reduced the coefficient of friction and surface damage, both when applied as external lubricants on pure PLA and as additives of the material. Overall, the most environmentally friendly ionic protic liquid DSA has shown the best tribological performance.

8. New PLA nanocomposites modified with 5% wt.% of the protic ionic liquid with zinc oxide nanoparticles have been obtained. By means of FTIR and Raman the correct incorporation of both additives in the polymeric matrix has been confirmed. Rheological measurements have shown that the incorporation of zinc oxide reduces the viscosity of the ionic liquid.
9. Results of pin-on-disc tests have shown that the incorporation of the nanofluid drastically reduces the friction coefficient and the surface damage of the PLA, both as an external lubricant on the polymer and when it acts as an internal lubricant.
10. A different PLA commercial grade, more suitable for additive manufacturing was selected and filaments suitable for use in 3D printing have been obtained. The new PLA has been modified with 5% wt.% of an ionic liquid derived from pyrrolidinium and filaments of this new material suitable for 3D printing have been obtained. By means of FDM, test coupons of the new PLA and the new modified PLA have been obtained.
11. Rheological studies have shown that the modified sample has lower relaxation times, showing the lubricating effect of the ionic liquid between the polymer chains, reducing its viscosity, improving its processability.
12. A tribological study of the 3D printed PLA and the new modified PLA has been carried out, differentiating between the upper and lower printing face. Linear reciprocating sliding tests have been conducted in two sliding directions, parallel and perpendicular to the printing direction. It has been observed that the incorporation of the ionic liquid reduces the friction coefficient, producing the phenomenon of self-lubrication when surface damage is generated. Differences have been observed in the upper and lower friction coefficients, due to differences in surface roughness.

# Futuras líneas de trabajo

## 6. Futuras líneas de trabajo

1. Observando los buenos resultados obtenidos mediante la incorporación de líquidos iónicos al PLA, y una vez comprobado que un líquido iónico prótico puede tener prestaciones tribológicas tan buenas como las de un líquido iónico convencional, sería interesante continuar investigando sobre líquidos iónicos y nanopartículas sostenibles y no contaminantes.
2. A partir de los resultados obtenidos con el procesado de probetas mediante impresión 3D se podría aplicar esta tecnología con todos los materiales desarrollados con el objetivo de ver su capacidad de mejora.
3. Los conocimientos adquiridos en la incorporación de nanofases, líquidos iónicos y nanofluidos a la matriz de PLA se podrían aplicar al desarrollo de nuevos materiales y recubrimientos a partir de PLA y otras matrices poliméricas con una mejor biodegradabilidad, como podrías ser el caso del PHB.
4. Estudiar la degradabilidad de los nuevos materiales desarrollados a partir de PLA en diferentes medios. Esto puede tener efectos directos en la vida útil o la biodegradabilidad de los materiales, factores de elevada importancia a la hora de trabajar con polímeros.

# Referencias

## 7. Referencias

- [1] A. Daltry, L. Merone, y P. Tait, «Plastic pollution: why is it a public health problem?», *Aust N Z J Public Health*, vol. 45, n.º 6, pp. 535-537, 2021, doi: 10.1111/1753-6405.13149.
- [2] N. Ramachandran, R. K. Singh, y B. Rai, «Application of plastics in livestock production: An overview», *Indian Journal of Animal Sciences*, vol. 91, n.º 3, pp. 174-181, 2021, doi: <https://doi.org/10.56093/ijans.v91i3.114140>.
- [3] PlasticEurope, «Plastics – The facts 2022», *Plastic Europe*, 2022.
- [4] W. D. Callister y D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction (2nd edition)*, vol. 30, n.º 1. New York, 1993. doi: 10.1002/pi.4990300228.
- [5] L. V. Ramos Rivero, «Evolution of the use of plastic materials in the automotive industry», *INNOVA Research Journal*, vol. 3, n.º 12, pp. 17-27, 2018, doi: 10.33890/innova.v3.n12.2018.928.
- [6] L. McKee, «1 - Introduction to plastics and polymers», en *Film Properties of Plastics and Elastomers (Fourth Edition)*, L. W. McKee, Ed., New York: William Andrew Publishing, 2017, pp. 1-24. doi: 10.1016/B978-0-12-813292-0.00001-0.
- [7] B. Gwert, M. M. Plassman, y M. MacLeod, «Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment», *Environ Sci Process Impacts*, vol. 17, n.º 9, pp. 1513-1521, 2015.
- [8] K. Oksman, M. Skrifvars, y J.-F. Selin, «Natural Fibres as Reinforcement in Polylactic Acid (PLA) Composites», *Compos Sci Technol*, vol. 63, pp. 1317-1324, 2003, doi: 10.1016/S0266-3538(03)00103-9.
- [9] J. Bayo, S. Olmos, y J. López-Castellanos, «Microplastics in an urban wastewater treatment plant: The influence of physicochemical parameters and environmental factors», *Chemosphere*, vol. 238, n.º 7, p. 124593, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124593.
- [10] A.-C. Albertsson y S. Karlsson, «Chemistry and biochemistry of polymer biodegradation», en *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, G. J. L. Griffin, Ed., Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1994, pp. 7-17.
- [11] S. A. M. Ali, P. J. Doherty, y D. F. Williams, «The mechanisms of oxidative degradation of biomedical polymers by free radicals», *J Appl Polym Sci*, vol. 51, n.º 8, pp. 1389-1398, 1994, doi: <https://doi.org/10.1002/app.1994.070510805>.
- [12] S. García Díez, «Referencias históricas y evolución de los plásticos», *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 10, n.º 1, pp. 71-80, 2009.



- [13] A. D. McNaught y A. Wilkinson, *The IUPAC compendium of chemical terminology. International Union of Pure and Applied Chemistry*, 4.<sup>a</sup> ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2019.
- [14] K. Page, T. Narancic, R. Wright, y J. Ojeda Ledo, «How polluting is plastic?», en *Royal Society of Chemistry*, 2021.
- [15] K. Mazur *et al.*, «The effect of antibacterial particle incorporation on the mechanical properties, biodegradability, and biocompatibility of PLA and PHBV composites», *Macromol Mater Eng*, vol. 305, n.º 9, p. 2000244, 2020.
- [16] A. Nazrin, S. M. Sapuan, M. Y. M. Zuhri, R. A. Ilyas, R. Syafiq, y S. F. K. Sherwani, «Nanocellulose reinforced thermoplastic starch (TPS), polylactic acid (PLA), and polybutylene succinate (PBS) for food packaging applications», *Front Chem*, vol. 8, p. 213, 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00213.
- [17] H. P. Ma, W. B. Qin, B. Guo, y P. X. Li, «Effect of plant tannin and glycerol on thermoplastic starch: Mechanical, structural, antimicrobial and biodegradable properties», *Carbohydr Polym*, vol. 295, p. 119869, 2022, doi: 10.1016/j.carbpol.2022.119869.
- [18] D. Tonuk, «Materials as temporally specific phenomena: Specialization and compromise in bioplastics production», *Journal of Material Culture*, vol. 23, n.º 1, pp. 114-130, 2018, doi: 10.1177/1359183517725547.
- [19] R. Ciriminna y M. Pagliaro, «Biodegradable and compostable plastics: A critical perspective on the dawn of their global adoption», *ChemistryOpen*, vol. 9, n.º 1, pp. 8-13, 2020, doi: 10.1002/open.201900272.
- [20] M. M. Reddy, S. Vivekanandhan, M. Misra, S. K. Bhatia, y A. K. Mohanty, «Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities», *Prog Polym Sci*, vol. 38, n.º 10-11, pp. 1653-1689, 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.006.
- [21] J. W. Rhim, H. M. Park, y C. S. Ha, «Bio-nanocomposites for food packaging applications», *Prog Polym Sci*, vol. 38, n.º 10-11, pp. 1629-1652, 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.008.
- [22] F. Gironi y V. Piemonte, «Bioplastics market data 2018», *European Bioplastics*, vol. 33, n.º 21, pp. 1949-1959, 2011, doi: 10.1080/15567030903436830.
- [23] I. Armentano, M. Gigli, F. Morena, C. Argentati, L. Torre, y S. Martino, «Recent advances in nanocomposites based on aliphatic polyesters: Design, synthesis, and applications in regenerative medicine», *Applied Sciences*, vol. 8, n.º 9, p. 1452, 2018, doi: 10.3390/app8091452.
- [24] A. Arora y G. W. Padua, «Review: Nanocomposites in food packaging», *J Food Sci*, vol. 75, n.º 1, pp. 43-49, 2010, doi: 10.1111/j.1750-3841.2009.01456.x.

- [25] A. J. R. Lasprilla, G. A. R. Martinez, B. H. Lunelli, A. L. Jardini, y R. M. Filho, «Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices - A review», *Biotechnol Adv*, vol. 30, n.º 1, pp. 321-328, 2012, doi: 10.1016/j.biotechadv.2011.06.019.
- [26] T. Mekonnen, P. Mussone, H. Khalil, y D. Bressler, «Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications», *J Mater Chem A Mater*, vol. 1, n.º 43, pp. 13379-13398, 2013, doi: 10.1039/c3ta12555f.
- [27] R. Siakeng, M. Jawaid, H. Ariffin, S. M. Sapuan, M. Asim, y N. Saba, «Natural fiber reinforced polylactic acid composites: A review», *Polym Compos*, vol. 40, n.º 2, pp. 446-463, 2019, doi: 10.1002/pc.24747.
- [28] T. Standau, C. Zhao, S. M. Castellón, C. Bonten, y V. Altstädt, «Chemical modification and foam processing of polylactide (PLA)», *Polymers (Basel)*, vol. 11, n.º 2, p. 306, 2019, doi: 10.3390/polym11020306.
- [29] X. Z. Tang, P. Kumar, S. Alavi, y K. P. Sandeep, «Recent advances in biopolymers and biopolymer-based nanocomposites for food packaging materials», *Crit Rev Food Sci Nutr*, vol. 52, n.º 5, pp. 426-442, 2012, doi: 10.1080/10408398.2010.500508.
- [30] M. van den Eynde y P. van Puyvelde, «3D Printing of poly(lactic acid)», en *Industrial Applications of Poly(lactic acid)*, M. L. di Lorenzo y R. Androsch, Eds., New York: Springer, 2018, pp. 139-158. doi: 10.1007/12\_2017\_28.
- [31] C. Schulze, M. Juraschek, C. Herrmann, y S. Thiede, «Energy analysis of bioplastics processing», *Procedia CIRP*, vol. 61, pp. 600-605, 2017, doi: 10.1016/j.procir.2016.11.181.
- [32] V. H. Sangeetha, H. Deka, T. O. Varghese, y S. K. Nayak, «State of the art and future prospectives of poly(lactic acid) based blends and composites», *Polym Compos*, vol. 39, n.º 1, pp. 81-101, 2018, doi: 10.1002/pc.23906.
- [33] N. Sang-Yong, P. Ji-Soon, R. Ji-Won, y D. J.R., «Membrane application of poly(lactic acid)», *Membrane Journal*, vol. 16, n.º 2, pp. 85-105, 2006.
- [34] N. More, M. Avhad, S. Utekar, y A. More, «Polylactic acid (PLA) membrane - Significance, synthesis, and applications: a review», *Polymer Bulletin*, vol. 80, pp. 1117-1153, 2023, doi: 10.1007/s00289-022-04135-z.
- [35] R. E. Drumright, P. R. Gruber, y D. E. Henton, «Polylactic acid technology», *Advanced Materials*, vol. 12, n.º 23, pp. 1841-1846, 2000, doi: 10.1002/1521-4095(200012).
- [36] L. T. Sin, A. R. Rahmat, y W. A. W. A. Rahman, «2 - Synthesis and production of poly(lactic acid)», en *Plastics Design Library*, L. T. Sin, A. R. Rahmat, y W. A. W. A. Rahman, Eds., Oxford: William Andrew Publishing, 2013, pp. 71-107. doi: 10.1016/B978-1-4377-4459-0.00002-0.

- [37] R. Auras, B. Harte, y S. Selke, «An overview of polylactides as packaging materials», *Macromol Biosci*, vol. 4, n.º 9, pp. 835-864, 2004, doi: 10.1002/mabi.200400043.
- [38] D. Garlotta, «A literature review of poly(lactic acid)», *J Polym Environ*, vol. 9, pp. 63-84, 2001, doi: 10.1023/A:1020200822435.
- [39] R. Auras, B. Harte, S. Selke, y R. Hernandez, «Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactide) films», *Journal of Plastic Film & Sheeting*, vol. 19, n.º 2, pp. 123-135, 2003, doi: 10.1177/8756087903039702.
- [40] R. E. Conn *et al.*, «Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer», *Food Chem Toxicol*, vol. 33, n.º 4, pp. 273-283, 1995, doi: 10.1016/0278-6915(94)00145-e.
- [41] C. J. Weber, V. Haugaard, R. Festersen, y G. Bertelsen, «Production and applications of biobased packaging materials for the food industry», *Food Addit Contam*, vol. 19, n.º 1, pp. 172-177, 2002, doi: 10.1080/02652030110087483.
- [42] R. A. Auras, S. P. Singh, y J. J. Singh, «Evaluation of oriented poly(lactide) polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food service containers», *Packaging Technology and Science*, vol. 18, n.º 4, pp. 207-216, 2005, doi: <https://doi.org/10.1002/pts.692>.
- [43] J. R. Dorgan, H. Lehermeier, y M. Mang, «Thermal and rheological properties of commercial-grade poly(lactic acids)s», *J Polym Environ*, vol. 8, n.º 1, pp. 1-9, 2000, doi: 10.1023/A:1010185910301.
- [44] M. Jamshidian, E. A. Tehrani, M. Imran, M. Jacquot, y S. Desobry, «Poly-Lactic acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies», *Compr Rev Food Sci Food Saf*, vol. 9, n.º 5, pp. 552-571, 2010, doi: 10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x.
- [45] L.-T. Lim, R. Auras, y M. Rubino, «Processing technologies for poly(lactic acid)», *Prog Polym Sci*, vol. 33, n.º 8, pp. 820-852, 2008, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.
- [46] J.-M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, y P. Dubois, «Polylactide (PLA)-based nanocomposites», *Prog Polym Sci*, vol. 38, n.º 10, pp. 1504-1542, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014>.
- [47] M. S. Shive y J. M. Anderson, «Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres», *Adv Drug Deliv Rev*, vol. 28, n.º 1, pp. 5-24, 1997, doi: 10.1016/s0169-409x(97)00048-3.
- [48] E. Castro-Aguirre, F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, y R. Auras, «Poly(lactic acid)-mass production, processing, industrial applications, and end of life», *Adv Drug Deliv Rev*, vol. 107, pp. 333-366, 2016, doi: 10.1016/j.addr.2016.03.010.

- [49] Y. Ramot, M. Haim-Zada, A. J. Domb, y A. Nyska, «Biocompatibility and safety of PLA and its copolymers», *Adv Drug Deliv Rev*, vol. 107, pp. 153-162, 2016, doi: 10.1016/j.addr.2016.03.012.
- [50] J. Xu y J. Song, «Polylactic acid (PLA)-based shape-memory materials for biomedical applications», en *Shape Memory Polymers for Biomedical Applications*, L. Yahía, Ed., Cambridge: Woodhead Publishing, 2015, pp. 197-217. doi: 10.1016/B978-0-85709-698-2.00010-6.
- [51] S. Saeidlou, M. A. Huneault, H. Li, y C. B. Park, «Poly(lactic acid) crystallization», *Prog Polym Sci*, vol. 37, n.º 12, pp. 1657-1677, 2012, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005.
- [52] F. Qi, M. Tang, X. Chen, M. Chen, G. Guo, y Z. Zhang, «Morphological structure, thermal and mechanical properties of tough poly(lactic acid) upon stereocomplexes», *Eur Polym J*, vol. 71, pp. 314-324, 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.08.008.
- [53] K. S. Anderson, K. M. Schreck, y M. A. Hillmyer, «Toughening polylactide», *Polymer Reviews*, vol. 48, n.º 1, pp. 85-108, 2008, doi: 10.1080/15583720701834216.
- [54] R. M. Rasal, A. V. Janorkar, y D. E. Hirt, «Poly(lactic acid) modifications», *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 35, n.º 3, pp. 338-356, 2010, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003.
- [55] I. Armentano *et al.*, «Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering», *Prog Polym Sci*, vol. 38, n.º 10-11, pp. 1720-1747, 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.010.
- [56] L. Yu, H. Liu, K. Dean, y L. Chen, «Cold crystallization and postmelting crystallization of PLA plasticized by compressed carbon dioxide», *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 46, n.º 23, pp. 2630-2636, 2008, doi: 10.1002/polb.21599.
- [57] H.-C. Kim, D.-Y. Kim, J. E. Lee, y K. Park, «Improvement of mechanical properties and surface finish of 3d-printed polylactic acid parts by constrained remelting», *Adv Mater Lett*, vol. 8, pp. 1199-1203, 2017, doi: 10.5185/amlett.2017.1686.
- [58] A. C. Vieira, J. C. Vieira, J. M. Ferra, F. D. Magalhães, R. M. Guedes, y A. T. Marques, «Mechanical study of PLA-PCL fibers during in vitro degradation», *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 4, n.º 3, pp. 451-460, 2011, doi: 10.1016/j.jmbbm.2010.12.006.
- [59] J.-H. Chang, Y. U. An, y G. S. Sur, «Poly(lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I. Thermomechanical properties, morphology, and gas permeability», *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 41, n.º 1, pp. 94-103, 2003, doi: 10.1002/polb.10349.
- [60] V. Mittal, «Polymer layered silicate nanocomposites: A review», *Materials*, vol. 2, n.º 3, pp. 992-1057, 2009, doi: 10.3390/ma2030992.

- [61] S. Jacobsen y H. G. Fritz, «Plasticizing polylactide - The effect of different plasticizers on the mechanical properties», *Polym Eng Sci*, vol. 39, n.º 7, pp. 1303-1310, 1999, doi: 10.1002/pen.11517.
- [62] M. Rahman y C. Brazel, «The plasticizer market: An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges», *Prog Polym Sci*, vol. 29, n.º 12, pp. 1223-1248, 2004, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001.
- [63] O. Martin y L. Avérous, «Poly(lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems», *Polymer (Guildf)*, vol. 42, n.º 14, pp. 6209-6219, 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(01)00086-6.
- [64] J. T. Yoke III, J. F. Weiss, y G. Tollin, «Reactions of triethylamine with copper(I) and copper(II) halides», *Inorg Chem*, vol. 2, n.º 6, pp. 1210-1216, 1963.
- [65] A. E. Somers, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, y M. Forsyth, «A review of ionic liquid lubricants», *Lubricants*, vol. 1, n.º 1, pp. 3-21, 2013, doi: 10.3390/lubricants1010003.
- [66] P. Anastas y J. Zimmerman, «Design through the 12 principles of GREEN engineering», *Environ Sci Technol*, vol. 37, n.º 5, pp. 94-101, 2003, doi: 10.1021/es032373g.
- [67] P. Anastas y N. Eghbali, «Green chemistry: Principles and practice», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, n.º 1, pp. 301-312, 2010, doi: 10.1039/B918763B.
- [68] B. Peric, J. Sierra, E. Martí, R. Cruzas, y M. A. Garau, «A comparative study of the terrestrial ecotoxicity of selected protic and aprotic ionic liquids», *Chemosphere*, vol. 108, pp. 418-425, 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.02.043.
- [69] M. Iglesias, R. Gonzalez-Olmos, I. Cota, y F. Medina, «Brønsted ionic liquids: Study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations», *Chemical Engineering Journal*, vol. 162, n.º 2, pp. 802-808, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.06.008.
- [70] Y. Zhou y J. Qu, «Ionic liquids as lubricant additives: A review», *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, n.º 4, pp. 3209-3222, 2017, doi: 10.1021/acsami.6b12489.
- [71] T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, y S. Kuwabata, «New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids», *Advanced Materials*, vol. 22, n.º 11, pp. 1196-1221, mar. 2010, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.200902184>.
- [72] M. Palacio y B. Bhushan, «A review of ionic liquids for green molecular lubrication in nanotechnology», *Tribol Lett*, vol. 40, n.º 2, pp. 247-268, 2010, doi: 10.1007/s11249-010-9671-8.
- [73] C. Chiappe y C. S. Pomelli, «Point-functionalization of ionic liquids: An overview of synthesis and applications», *European J Org Chem*, vol. 2014, n.º 28, pp. 6120-6139, 2014, doi: 10.1002/ejoc.201402093.

- [74] H. Zhao, «Innovative applications of ionic liquids as ‘green’ engineering liquids», *Chem Eng Commun*, vol. 193, pp. 1660-1677, 2006, doi: 10.1080/00986440600586537.
- [75] B. Xin y J. Hao, «Imidazolium-based ionic liquids grafted on solid surfaces», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, n.º 20, pp. 7171-7187, 2014, doi: 10.1039/C4CS00172A.
- [76] W. Lu *et al.*, «Use of ionic liquids for pi-conjugated polymer electrochemical devices», *Science (1979)*, vol. 297, n.º 5583, pp. 983-987, 2002, doi: 10.1126/science.1072651.
- [77] P. Migowski y J. Dupont, «Catalytic applications of metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids», *Chemistry (Easton)*, vol. 13, n.º 1, pp. 32-39, 2007, doi: 10.1002/chem.200601438.
- [78] M.-D. Bermúdez, A.-E. Jiménez, J. Sanes, y F.-J. Carrión, «Ionic liquids as advanced lubricant fluids», *Molecules*, vol. 14, n.º 8, pp. 2888-2908, 2009, doi: 10.3390/molecules14082888.
- [79] Chetan, S. Ghosh, y V. R. Paruchuri, «Application of sustainable techniques in metal cutting for enhanced machinability: A review», *J Clean Prod*, vol. 100, pp. 17-34, 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.03.039.
- [80] V. Gauchot, W. Kroutil, y A. R. Schmitzer, «Highly recyclable chemo-/biocatalyzed cascade reactions with ionic liquids: One-pot synthesis of chiral biaryl alcohols», *Chemistry (Easton)*, vol. 16, n.º 23, pp. 6748-6751, 2010, doi: 10.1002/chem.201000302.
- [81] R. Singh, M. Sharma, R. Mamgain, y D. Rawat, «Ionic liquids: A versatile medium for palladium-catalyzed reactions», *J Braz Chem Soc*, vol. 19, n.º 3, pp. 357-379, 2008, doi: 10.1590/S0103-50532008000300002.
- [82] A. P. Abbott y K. J. McKenzie, «Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, n.º 37, pp. 4265-4279, 2006, doi: 10.1039/B607329H.
- [83] J. Łuczak, H. Jan, J. Thöming, y C. Jungnickel, «Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution», *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 329, n.º 3, pp. 125-133, 2008, doi: 10.1016/j.colsurfa.2008.07.012.
- [84] J. Pernak, K. Sobaszekiewicz, y I. Mirska, «Anti-microbial activities of ionic liquids», *Green Chem.*, vol. 5, n.º 1, pp. 52-56, 2003, doi: 10.1039/B207543C.
- [85] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, y M. Grätzel, «Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts», *Inorg Chem*, vol. 35, n.º 5, pp. 1168-1178, 1996, doi: 10.1021/ic951325x.

- [86] M. Rahman, H. W. Shoff, y C. S. Brazel, «Ionic liquids as alternative plasticizers for poly(vinyl chloride): Flexibility and stability in thermal, leaching, and UV environments», en *Ionic Liquids in Polymer Systems*, C. Brazel y R. Roger, Eds., Washington, D.C.: ACS Publications, 2005, pp. 103-118. doi: 10.1021/bk-2005-0913.ch007.
- [87] B. Yu, Z. Liu, F. Zhou, W. Liu, y Y. Liang, «A novel lubricant additive based on carbon nanotubes for ionic liquids», *Mater Lett*, vol. 62, n.º 17, pp. 2967-2969, 2008, doi: 10.1016/j.matlet.2008.01.128.
- [88] J. Sanes, N. Saurín, F. J. Carrión, G. Ojados, y M. D. Bermúdez, «Synergy between single-walled carbon nanotubes and ionic liquid in epoxy resin nanocomposites», *Compos B Eng*, vol. 105, pp. 149-159, 2016, doi: 10.1016/j.compositesb.2016.08.044.
- [89] N. Saurín, J. Sanes, F. J. Carrión, y M. D. Bermúdez, «Self-healing of abrasion damage on epoxy resin controlled by ionic liquid», *RSC Adv.*, vol. 6, n.º 43, pp. 37258-37264, 2016, doi: 10.1039/C6RA05503F.
- [90] B.-K. Chen, T.-Y. Wu, Y.-M. Chang, y A. Chen, «Ductile polylactic acid prepared with ionic liquids», *Chemical Engineering Journal*, vol. 215, pp. 886-893, 2013, doi: 10.1016/j.ccej.2012.11.078.
- [91] K. Park, J. U. Ha, y M. Xanthos, «Ionic liquids as plasticizers/lubricants for polylactic acid», *Polym Eng Sci*, vol. 50, n.º 6, pp. 1105-1110, 2010, doi: 10.1002/pen.21629.
- [92] C. P. Poole y F. J. Owens, *Introducción a la nanotecnología*, 1.<sup>a</sup> ed. Barcelona: Reverté, 2007.
- [93] C. Pabari, «Size dependent properties of metallic nanoparticles», *Materials Today*, vol. 55, pp. 98-101, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.12.375.
- [94] G. Bystrzejewska-Piotrowska, J. Golimowski, y P. L. Urban, «Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management», *Waste management*, vol. 29, n.º 9, pp. 2587-2595, 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2009.04.001.
- [95] A. Zweck, G. Bachmann, W. Luther, y C. Ploetz, «Nanotechnology in Germany: from forecasting to technological assessment to sustainability studies», *J Clean Prod*, vol. 16, n.º 8-9, pp. 977-987, 2008, doi: 10.1016/j.jclepro.2007.04.016.
- [96] R. A. Vaia y H. D. Wagner, «Framework for nanocomposites», *Materials Today*, vol. 7, n.º 11, pp. 32-37, 2004, doi: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00506-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00506-1).
- [97] G. Mago, D. M. Kalyon, S. C. Jana, y F. T. Fisher, «Polymer nanocomposite processing, characterization, and applications», *J Nanomater*, vol. 2010, p. 325807, 2010, doi: 10.1155/2010/325807.

- [98] A. Pribula, «The elements, their origin, abundance, and distribution (Cox, P.A.)», *J Chem Educ*, vol. 68, n.º 4, p. A112, abr. 1991, doi: 10.1021/ed068pA112.
- [99] M. S. Mauter y M. Elimelech, «Environmental applications of carbon-based nanomaterials», *Environ Sci Technol*, vol. 42, n.º 16, pp. 5843-5859, 2008, doi: 10.1021/es8006904.
- [100] A. Bianco, «Graphene: Safe or toxic? The two faces of the medal», *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, n.º 19, pp. 4986-4997, 2013, doi: 10.1002/anie.201209099.
- [101] K. V. Krishna, C. Ménard-Moyon, S. Verma, y A. Bianco, «Graphene-based nanomaterials for nanobiotechnology and biomedical applications», *Nanomedicine*, vol. 8, n.º 10, pp. 1669-1688, 2013, doi: 10.2217/nnm.13.140.
- [102] J. Russier *et al.*, «Evidencing the mask effect of graphene oxide: A comparative study on primary human and murine phagocytic cells», *Nanoscale*, vol. 5, n.º 22, pp. 11234-11247, 2013, doi: 10.1039/c3nr03543c.
- [103] S. Syama y P. v Mohanan, «Safety and biocompatibility of graphene: A new generation nanomaterial for biomedical application», *Int J Biol Macromol*, vol. 86, pp. 546-555, 2016, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.01.116.
- [104] W. Hu *et al.*, «Graphene-based antibacterial paper», *ACS Nano*, vol. 4, n.º 7, pp. 4317-4323, 2010, doi: 10.1021/nn101097v.
- [105] K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, L.-H. Zhang, K. Yun, y S. Kim, «Antibacterial efficiency of graphene nanosheets against pathogenic bacteria via lipid peroxidation», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n.º 32, pp. 17280-17287, 2012, doi: 10.1021/jp3047054.
- [106] N. Kurantowicz *et al.*, «Interaction of graphene family materials with *Listeria monocytogenes* and *Salmonella enterica*», *Nanoscale Res Lett*, vol. 10, n.º 1, pp. 1-12, 2015, doi: 10.1186/s11671-015-0749-y.
- [107] S. Liu *et al.*, «Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: Membrane and oxidative Stress», *ACS Nano*, vol. 5, n.º 9, pp. 6971-6980, 2011, doi: 10.1021/nn202451x.
- [108] S. Park *et al.*, «Biocompatible, robust free-standing paper composed of a TWEEN/graphene composite», *Advanced Materials*, vol. 22, n.º 15, pp. 1736-1740, 2010, doi: 10.1002/adma.200903611.
- [109] Y. Tu *et al.*, «Destructive extraction of phospholipids from *Escherichia coli* membranes by graphene nanosheets», *Nat Nanotechnol*, vol. 8, n.º 8, pp. 594-601, 2013, doi: 10.1038/nnano.2013.125.



- [110] H. Ahmad, M. Fan, y D. Hui, «Graphene oxide incorporated functional materials: A review», *Compos B Eng*, vol. 145, pp. 270-280, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.02.006.
- [111] C. K. Chua y M. Pumera, «Covalent chemistry on graphene», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, n.º 8, pp. 3222-3233, 2013, doi: 10.1039/C2CS35474H.
- [112] C. K. Chua, Z. Sofer, y M. Pumera, «Graphite oxides: Effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition», *Chemistry – A European Journal*, vol. 18, n.º 42, pp. 13453-13459, 2012, doi: 10.1002/chem.201202320.
- [113] K. Haubner *et al.*, «The route to functional graphene oxide», *ChemPhysChem*, vol. 11, n.º 10, pp. 2131-2139, 2010, doi: 10.1002/cphc.201000132.
- [114] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, y J. M. D. Tascón, «Graphene oxide dispersions in organic solvents», *Langmuir*, vol. 24, n.º 19, pp. 10560-10564, 2008, doi: 10.1021/la801744a.
- [115] S. Park y R. S. Ruoff, «Chemical methods for the production of graphenes», *Nat Nanotechnol*, vol. 4, n.º 4, pp. 217-224, 2009, doi: 10.1038/nnano.2009.58.
- [116] S. Pei y H.-M. Cheng, «The reduction of graphene oxide», *Carbon N Y*, vol. 50, n.º 9, pp. 3210-3228, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>.
- [117] Y. Zhang *et al.*, «Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction», *Nano Today*, vol. 5, pp. 15-20, 2010, doi: 10.1016/j.nantod.2009.12.009.
- [118] Y. Zhou *et al.*, «Microstructuring of graphene oxide nanosheets using direct laser writing», *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 67-71, 2010, doi: 10.1002/adma.200901942.
- [119] J. T. Robinson, F. Keith Perkins, E. S. Snow, Z. Wei, y P. E. Sheehan, «Reduced graphene oxide molecular sensors», *Nano Lett*, vol. 8, p. 3137, 2008, doi: 10.1021/nl8013007.
- [120] G. Lu, L. E. Ocola, y J. Chen, «Gas detection using low-temperature reduced graphene oxide sheets», *Appl Phys Lett*, vol. 94, p. 083111, 2009, doi: 10.1063/1.3086896.
- [121] F. Perrozzi, S. Prezioso, y L. Ottaviano, «Graphene oxide: From fundamentals to applications», *Journal of Physics*, vol. 27, n.º 013002, 2015, doi: 10.1088/0953-8984/27/1/013002.
- [122] S. R. Shin *et al.*, «Graphene-based materials for tissue engineering», *Advanced drug delivery review*, vol. 105, pp. 255-274, 2016, doi: 10.1016/j.addr.2016.03.007.
- [123] H. Shen, L. Zhang, M. Liu, y Z. Zhang, «Biomedical applications of graphene», *Theranostics*, vol. 2, n.º 3, pp. 283-294, 2012, doi: 10.7150/thno.3642.

- [124] Y. Yang, A. Asiri, Z. Tang, D. Du, y Y. Lin, «Graphene based materials for biomedical applications», *Materials Today*, vol. 16, n.º 10, pp. 365-373, 2013, doi: 10.1016/j.mattod.2013.09.004.
- [125] B. Zhang, Y. Wang, y G. Zhai, «Biomedical applications of the graphene-based materials», *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, vol. 61, pp. 953-964, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2015.12.073.
- [126] A. M. Pinto, I. C. Gonçalves, y F. D. Magalhães, «Graphene-based materials biocompatibility: A review», *Colloids Surf B Biointerfaces*, vol. 111, pp. 188-202, 2013, doi: 10.1016/j.colsurfb.2013.05.022.
- [127] A. Hernández, J. E. Fernández-Rico, A. Navas, J. L. Biseca, R. Chou, y J. M. Díaz, «The tribological behaviour of ZnO nanoparticless as an additive to PAO6», *Wear*, vol. 261, pp. 256-263, 2006, doi: 10.1016/j.wear.2005.10.001.
- [128] L. Rejon-Garcia, «Aplicaciones de nanotubos de carbono, grafeno y óxidos metálicos en sensores para monitoreo de equipo eléctrico de potencia.», *Tendencia Tecnológica*, vol. 1, pp. 61-68, 2016.
- [129] X. D. Bai, P. X. Gao, Z. L. Wang, y E. G. Wang, «Dual-mode mechanical resonance of individual ZnO nanobelts», *Appl Phys Lett*, vol. 82, n.º 26, pp. 4806-4808, 2003, doi: 10.1063/1.1587878.
- [130] W. L. Hughes y Z. L. Wang, «Nanobelts as nanocantilevers», *Appl Phys Lett*, vol. 82, n.º 17, pp. 2886-2888, 2003, doi: 10.1063/1.1570497.
- [131] G.-C. Yi, C. Wang, y W. Il Park, «ZnO nanorods: Synthesis, characterization and applications», *Semicond Sci Technol*, vol. 20, n.º 4, pp. S22-S34, 2005, doi: 10.1088/0268-1242/20/4/003.
- [132] A. Kolodziejczak-Radzimska y T. Jesionowski, «Zinc Oxide - From synthesis to application: A review», *Materials*, vol. 7, n.º 4, pp. 2833-2881, 2014, doi: 10.3390/ma7042833.
- [133] M. J. Osmond y M. J. McCall, «Zinc oxide nanoparticles in modern sunscreens: An analysis of potential exposure and hazard», *Nanotoxicology*, vol. 4, n.º 1, pp. 15-41, 2010, doi: 10.3109/17435390903502028.
- [134] M. Murariu *et al.*, «High-performance polylactide/ZnO nanocomposites designed for films and fibers with special end-use properties», *Biomacromolecules*, vol. 12, n.º 5, pp. 1762-1771, 2011, doi: 10.1021/bm2001445.
- [135] R. Pantani, G. Gorrasi, G. Vigliotta, M. Murariu, y P. Dubois, «PLA-ZnO nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific end-use characteristics», *Eur Polym J*, vol. 49, n.º 11, pp. 347-3482, 2013, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.08.005.

- [136] Z. A. Lewicka, W. W. Yu, B. L. Oliva, E. Quevedo Contreras, y V. L. Colvin, «Photochemical behavior of nanoscale TiO<sub>2</sub> and ZnO sunscreen ingredients», *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 263, pp. 24-33, 213d. C., doi: 10.1016/j.jphotochem.2013.04.019.
- [137] B. v. Kumar, H. S. B. Naik, D. Girija, y B. v Kumar, «ZnO nanoparticle as catalyst for efficient green one-pot synthesis of coumarins through Knoevenagel condensation», *Journal of Chemical Sciences*, vol. 123, pp. 615-621, 2011, doi: 10.1007/s12039-011-0133-0.
- [138] H. Gong, J. Q. Hu, J. H. Wang, C. H. Ong, y F. R. Zhu, «Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO», *Sens Actuators B Chem*, vol. 115, pp. 247-251, 2006, doi: 10.1016/j.snb.2005.09.008.
- [139] A. Elkhidir Suliman, Y. Tang, y L. Xu, «Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, pp. 1658-1662, 2007, doi: 10.1016/j.solmat.2007.05.014.
- [140] Y. L. Shi, J. Wang, y H. L. Li, «Photoluminescence behavior of purpose-built ZnO arrays on different growth substrates», *Applied Physics A*, vol. 79, pp. 1797-1799, 2004, doi: 10.1007/s00339-003-2092-x.
- [141] A. Moustaghfir *et al.*, «Photostabilization of polycarbonate by ZnO coatings», *J Appl Polym Sci*, vol. 95, pp. 380-385, 2005, doi: 10.1002/app.21316.
- [142] J. Li, D. Guo, X. Wang, H. Wang, H. Jiang, y B. Chen, «The photodynamic effect of different size ZnO nanoparticles on cancer cell proliferation in vitro», *Nanoscale Research Letters*, vol. 5, pp. 1063-1071, 2010, doi: 10.1007/s11671-010-9603-4.
- [143] J. S. Zabinski, J. H. Sanders, J. Nainaparampil, y S. v. Prasad, «Lubrication using a microstructurally engineered oxide: Performance and mechanisms», *Tribol Lett*, vol. 8, pp. 103-116, 2000, doi: 10.1023/A:1019187202237.
- [144] P. J. Yoon, D. L. Hunter, y D. R. Paul, «Polycarbonate nanocomposites. Part 1. Effect of organoclay structure on morphology and properties», *Polymer (Guildf)*, vol. 44, pp. 5323-5339, 2003, doi: 10.1016/S0032-3861(03)00528-7.
- [145] M. Faizan, R. Ahmed, y Hazi. M. Ali, «A critical review on thermophysical and electrochemical properties of Ionanofluids (nanoparticles dispersed in ionic liquids) and their applications», *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 124, pp. 391-423, 2021, doi: 10.1016/j.jtice.2021.02.004.
- [146] W. Wang, Z. Wu, B. Li, y B. Sundén, «A review on molten-salt-based and ionic-liquid-based nanofluids for medium-to-high temperature heat transfer», *J Therm Anal Calorim*, vol. 136, pp. 1037-1051, 2019, doi: 10.1007/s10973-018-7765-y.

- [147] B. Wang, X. Wang, W. Lou, y J. Hao, «Ionic liquid-based stable nanofluids containing gold nanoparticles», *J Colloid Interface Sci*, vol. 362, pp. 5-14, 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.06.023.
- [148] G. Adhyaksa, S.-W. Baek, G. I. Lee, D. K. Lee, J.-Y. Lee, y J. K. Kang, «Coupled near- and far-field scattering in silver nanoparticles for high-efficiency, stable, and thin plasmonic dye-sensitized solar cells», *ChemSusChem*, vol. 7, pp. 2461-2468, 2014, doi: 10.1002/cssc.201402146.
- [149] Y. K. Neo y J. Ouyang, «Functionalized carbon nanotube-induced viscosity reduction of an ionic liquid and performance improvement of dye-sensitized solar cells», *Electrochim Acta*, vol. 85, pp. 1-8, 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.08.041.
- [150] B. Józwiak y S. Boncel, «Rheology of ionanofluids – A review», *J Mol Liq*, vol. 302, p. 101016, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112568.
- [151] X. Shi, W. Huang, y X. Wang, «Ionic liquids–based magnetic nanofluids as lubricants», *Lubrication Science*, vol. 30, pp. 73-82, 2018, doi: 10.1002/ls.1405.
- [152] S. Jorjani, M. Mozaffarian, y G. Pazuki, «A novel nanodiamond based ionanofluid: experimental and mathematical study of thermal properties», *J Mol Liq*, vol. 271, pp. 211-219, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.08.116.
- [153] I. Rodríguez-Palmeiro, B. Rodríguez-Cabo, E. Rodil, A. Arce, J. Saiz-Jabardo, y A. Soto, «Synthesis and characterization of highly concentrated AgI-[P-6,P-6,P-6,P-14]Cl ionanofluids», *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 15, pp. 1-9, 2013, doi: 10.1007/s11051-013-1881-1.
- [154] Z. He y P. Alexandridis, «Ionic liquid and nanoparticle hybrid systems: Emerging applications», *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 244, pp. 54-70, 2017, doi: 10.1016/j.cis.2016.08.004.
- [155] M. R. Palacin y A. de Guibert, «Why do batteries fail?», *Science (1979)*, vol. 80, p. 351, 2016, doi: 10.1126/science.1253292.
- [156] Y. Lu, Z. Tu, y L. A. Archer, «Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes», *Nat Mater*, vol. 13, pp. 961-969, 2014, doi: 10.1038/nmat4041.
- [157] R. W. Baker, «Future directions of membrane gas separation technology», *Ind Eng Chem Res*, vol. 41, pp. 1393-1411, 2002, doi: 10.1021/ie0108088.
- [158] J. le Bideau, L. Viau, y A. Vioux, «Ionogels, ionic liquid based hybrid materials», *Chemical Society Reviews journal*, vol. 40, pp. 907-925, 2011, doi: 10.1039/C0CS00059K.
- [159] N. Jalbani y M. Soylak, «Separation–preconcentration of nickel and lead in food samples by a combination of solid–liquid–solid dispersive extraction using SiO<sub>2</sub>

- nanoparticles, ionic liquid-based dispersive liquid–liquid micro-extraction», *Talanta*, vol. 131, pp. 361-365, 2015, doi: 10.1016/j.talanta.2014.07.099.
- [160] S. Khan, T. G. Kazi, y M. Soylak, «Rapid ionic liquid-based ultrasound assisted dual magnetic microextraction to preconcentrate and separate cadmium-4-(2-thiazolylazo)-resorcinol complex from environmental and biological samples», *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 123, pp. 194-199, 2014, doi: 10.1016/j.saa.2013.12.065.
- [161] Y. Hu, Y. Yu, Z. Hou, H. Yang, B. Feng, y H. Li, «Ionic liquid immobilized nickel(0) nanoparticles as stable and highly efficient catalysts for selective hydrogenation in the aqueous phase», *Chem Asian J*, vol. 5, pp. 1178-1184, 2010, doi: 10.1002/asia.200900628.
- [162] J. Li, J.-L. Chen, X.-H. Tang, J.-H. Cai, J.-H. Liu, y M. Wang, «Constructing nanopores in poly(oxyethylene)/multi-wall carbon nanotube nanocomposites via poly(L-lactide) assisting for improving electromagnetic interference shielding», *J Colloid Interface Sci*, vol. 565, pp. 536-545, 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2020.01.057.
- [163] K. Hamad, M. Kaseem, M. Ayyoob, J. Joo, y F. Deri, «Polylactic acid blends: The future of green, light and tough», *Prog Polym Sci*, vol. 85, pp. 83-127, 2018, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.07.001.
- [164] M. Jamshidian, E. A. Tehrani, M. Imran, M. Jacquot, y S. Desobry, «Poly-lactic acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies», *Compr Rev Food Sci Food Saf*, vol. 9, n.º 5, pp. 552-571, 2010, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>.
- [165] T. Kuila, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, y J. Lee, «Recent advances in graphene based polymer composites», *Prog Polym Sci*, vol. 35, n.º 11, pp. 1350-1375, 2010, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005.
- [166] V. B. Mohan, K. tak Lau, D. Hui, y D. Bhattacharyya, «Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations», *Compos B Eng*, vol. 142, pp. 200-220, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.01.013.
- [167] T. K. Das y S. Prusty, «Graphene-based polymer composites and their applications», *Polym Plast Technol Eng*, vol. 52, n.º 4, pp. 319-331, 2013, doi: 10.1080/03602559.2012.751410.
- [168] X. Huang, X. Qi, F. Boey, y H. Zhang, «Graphene-based composites», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, n.º 2, pp. 666-686, 2012, doi: 10.1039/C1CS15078B.
- [169] N. Kotov, «Materials science: Carbon sheet solutions», *Nature*, vol. 442, n.º 7100, pp. 254-255, 2006, doi: 10.1038/442254a.

- [170] A. Taguet, P. Cassagnau, y J.-M. Lopez-Cuesta, «Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends», *Prog Polym Sci*, vol. 39, n.º 8, pp. 1526-1563, 2014, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2014.04.002.
- [171] M. Salzano de Luna y G. Filippone, «Effects of nanoparticles on the morphology of immiscible polymer blends – Challenges and opportunities», *Eur Polym J*, vol. 79, pp. 198-218, 2016, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.02.023.
- [172] F. Fenouillot, P. Cassagnau, y J.-C. Majesté, «Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends», *Polymer (Guildf)*, vol. 50, n.º 6, pp. 1333-1350, 2009, doi: 10.1016/j.polymer.2008.12.029.
- [173] R. Salehiyan y S. Sinha Ray, «Processing of polymer blends, emphasizing: Melt compounding; Influence of nanoparticles on blend morphology and rheology; Reactive processing in ternary systems; Morphology-property relationships; Performance and application challenges; and opportunities and future trends: Processing-structure-property-performance relationships», en *Springer Series in Materials Science*, 2018, pp. 167-197. doi: 10.1007/978-3-319-97792-8\_6.
- [174] E. Jalali Dil, M. Arjmand, I. Otero Navas, U. Sundararaj, y B. D. Favis, «Interface bridging of multiwalled carbon nanotubes in polylactic acid/poly(butylene adipate-co-terephthalate): Morphology, rheology, and electrical conductivity», *Macromolecules*, vol. 53, n.º 22, pp. 10267-10277, 2020, doi: 10.1021/acs.macromol.0c01525.
- [175] E. Jalali Dil y B. D. Favis, «Localization of micro- and nano-silica particles in heterophase poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends», *Polymer (Guildf)*, vol. 76, pp. 295-306, 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.08.046.
- [176] A. Gödel, G. Kasaliwal, y P. Pötschke, «Selective localization and migration of multiwalled carbon nanotubes in blends of polycarbonate and poly(styrene-acrylonitrile)», *Macromol Rapid Commun*, vol. 30, n.º 6, pp. 423-429, 2009, doi: 10.1002/marc.200800549.
- [177] Z. Yuan y B. D. Favis, «Coarsening of immiscible co-continuous blends during quiescent annealing», *AIChE Journal*, vol. 51, n.º 1, pp. 271-280, 2005, doi: <https://doi.org/10.1002/aic.10281>.
- [178] H. Kim y C. W. Macosko, «Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites», *Polymer (Guildf)*, vol. 50, n.º 15, pp. 3797-3809, 2009, doi: 10.1016/j.polymer.2009.05.038.
- [179] H. Quan, B. Zhang, Q. Zhao, R. K. K. Yuen, y R. K. Y. Li, «Facile preparation and thermal degradation studies of graphite nanoplatelets (GNPs) filled thermoplastic polyurethane (TPU) nanocomposites», *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 40, n.º 9, pp. 1506-1513, 2009, doi: 10.1016/j.compositesa.2009.06.012.
- [180] P. Xu, R. Loomis III, R. Bradshaw, y B. Panchapakesan, «Load transfer and mechanical properties of chemically reduced graphene reinforcements in polymer

- composites», *Nanotechnology*, vol. 23, p. 505713, 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/50/505713.
- [181] J. Liang *et al.*, «Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites», *Adv Funct Mater*, vol. 19, n.º 14, pp. 2297-2302, 2009, doi: 10.1002/adfm.200801776.
- [182] G. Eda y M. Chhowalla, «Graphene-based composite thin films for electronics», *Nano Lett*, vol. 9, n.º 2, pp. 814-818, 2009, doi: 10.1021/nl8035367.
- [183] A. Yasmin, J.-J. Luo, y I. M. Daniel, «Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites», *Compos Sci Technol*, vol. 66, n.º 9, pp. 1182-1189, 2006, doi: 10.1016/j.compscitech.2005.10.014.
- [184] E. Bafekrpour, M. Salehi, E. Sonbolestan, y B. Fox, «Effects of micro-structural parameters on mechanical properties of carbon nanotube polymer nanocomposites», *Scientia Iranica*, vol. 21, n.º 2, pp. 403-413, 2014.
- [185] J. N. Coleman, U. Khan, y Y. K. Gun'ko, «Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes», *Advanced Materials*, vol. 18, n.º 6, pp. 689-706, 2006, doi: 10.1002/adma.200501851.
- [186] S. Tjong, «Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites», *Materials Science and Engineering*, vol. 53, n.º 3, pp. 73-197, 2006, doi: 10.1016/j.mser.2006.06.001.
- [187] L. Xie, F. Xu, F. Qiu, H. Lu, y Y. Yang, «Single-walled carbon nanotubes functionalized with high bonding density of polymer layers and enhanced mechanical properties of composites», *Macromolecules*, vol. 40, n.º 9, pp. 3296-3305, 2007, doi: 10.1021/ma062103t.
- [188] C. Ge *et al.*, «The contributions of metal impurities and tube structure to the toxicity of carbon nanotube materials», *NPG Asia Mater*, vol. 4, n.º 12, p. e32, 2012, doi: 10.1038/am.2012.60.
- [189] X. Liu, L. Guo, D. Morris, A. B. Kane, y R. H. Hurt, «Targeted removal of bioavailable metal as a detoxification strategy for carbon nanotubes», *Carbon N Y*, vol. 46, n.º 3, pp. 489-500, 2008, doi: 10.1016/j.carbon.2007.12.018.
- [190] Y. Liu, Y. Zhao, B. Sun, y C. Chen, «Understanding the toxicity of carbon nanotubes», *Acc Chem Res*, vol. 46, n.º 3, pp. 702-713, 2013, doi: 10.1021/ar300028m.
- [191] G. Tejral, N. R. Panyala, y J. Havel, «Carbon nanotubes: Toxicological impact on human health and environment», *J Appl Biomed*, vol. 7, n.º 1, pp. 1-13, 2009, doi: 10.32725/jab.2009.001.

- [192] A. Ammar, A. M. Al-Enizi, M. A. AlMaadeed, y A. Karim, «Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes», *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, n.º 2, pp. 274-286, 2016, doi: 10.1016/j.arabjc.2015.07.006.
- [193] C. Garzón y H. Palza, «Electrical behavior of polypropylene composites melt mixed with carbon-based particles: Effect of the kind of particle and annealing process», *Compos Sci Technol*, vol. 99, pp. 117-123, 2014, doi: 10.1016/j.compscitech.2014.05.018.
- [194] P. Noorunnisa Khanam *et al.*, «Melt processing and properties of linear low density polyethylene-graphene nanoplatelet composites», *Vacuum*, vol. 130, pp. 63-71, 2016, doi: 10.1016/j.vacuum.2016.04.022.
- [195] H. Kim, Y. Miura, y C. W. Macosko, «Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity», *Chemistry of Materials*, vol. 22, n.º 11, pp. 3441-3450, 2010, doi: 10.1021/cm100477v.
- [196] I.-H. Kim y Y. G. Jeong, «Polylactide/exfoliated graphite nanocomposites with enhanced thermal stability, mechanical modulus, and electrical conductivity», *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 48, n.º 8, pp. 850-858, 2010, doi: 10.1002/polb.21956.
- [197] Y. Shen *et al.*, «Chemical and thermal reduction of graphene oxide and its electrically conductive polylactic acid nanocomposites», *Compos Sci Technol*, vol. 72, n.º 12, pp. 1430–1435, 2012, doi: 10.1016/j.compscitech.2012.05.018.
- [198] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, y R. S. Ruoff, «Graphene-based polymer nanocomposites», *Polymer (Guildf)*, vol. 52, n.º 1, pp. 5-25, 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2010.11.042.
- [199] Y. Chen, Y. Qi, Z. Tai, X. Yan, F. Zhu, y Q. Xue, «Preparation, mechanical properties and biocompatibility of graphene oxide/ultrahigh molecular weight polyethylene composites», *Eur Polym J*, vol. 48, n.º 6, pp. 1026-1033, 2012, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2012.03.011.
- [200] H. Fan *et al.*, «Fabrication, mechanical properties, and biocompatibility of graphene-reinforced chitosan composites», *Biomacromolecules*, vol. 11, n.º 9, pp. 2345-2351, 2010, doi: 10.1021/bm100470q.
- [201] Y. W. Sun *et al.*, «Mechanical properties of graphene», *Appl Phys Rev*, vol. 8, p. 021310, 2021, doi: 10.1063/5.0040578.
- [202] M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, y N. Koratkar, «Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content», *ACS Nano*, vol. 3, n.º 12, pp. 3884-3890, 2009, doi: 10.1021/nn9010472.



- [203] X. Zhao, Q. Zhang, D. Chen, y P. Lu, «Enhanced mechanical properties of graphene-based poly(vinyl alcohol) composites», *Macromolecules*, vol. 43, n.º 5, pp. 2357-2363, 2010, doi: 10.1021/ma902862u.
- [204] L. Jin, D. Wu, S. Kuddannaya, Y. Zhang, y Z. Wang, «Fabrication, characterization, and biocompatibility of polymer cored reduced graphene oxide nanofibers», *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, n.º 8, pp. 5170-5177, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b00243.
- [205] R. Surudžić *et al.*, «The effect of graphene loading on mechanical, thermal and biological properties of poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposites», *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 34, pp. 250-257, 2016, doi: 10.1016/j.jiec.2015.11.016.
- [206] Y.-C. Cao *et al.*, «The preparation of graphene reinforced poly(vinyl alcohol) antibacterial nanocomposite thin film», *Int J Polym Sci*, vol. 2015, p. 407043, 2015, doi: 10.1155/2015/407043.
- [207] I. E. Mejías Carpio, C. M. Santos, X. Wei, y D. F. Rodrigues, «Toxicity of a polymer–graphene oxide composite against bacterial planktonic cells {}, biofilms {} and mammalian cells», *Nanoscale*, vol. 4, n.º 15, pp. 4746-4756, 2012, doi: 10.1039/C2NR30774J.
- [208] H. Kim, A. A. Abdala, y C. W. Macosko, «Graphene/polymer nanocomposites», *Macromolecules*, vol. 43, n.º 16, pp. 6515-6530, 2010, doi: 10.1021/ma100572e.
- [209] A. H. Davoodi, S. Mazinani, F. Sharif, y S. O. Ranaei-Siadat, «GO nanosheets localization by morphological study on PLA-GO electrospun nanocomposite nanofibers», *Journal of Polymer Research*, vol. 25, p. 204, 2018, doi: 10.1007/s10965-018-1589-0.
- [210] Z. Qiu y W. Guan, «In situ ring-opening polymerization of poly(l-lactide)-graft-graphene oxide and its effect on the crystallization kinetics and morphology of biodegradable poly(l-lactide) at low loadings», *RSC Adv.*, vol. 4, n.º 19, pp. 9463-9470, 2014, doi: 10.1039/C3RA46656F.
- [211] W. Li *et al.*, «A facile method to produce graphene oxide-g-poly(L-lactic acid) as an promising reinforcement for PLLA nanocomposites», *Chemical Engineering Journal*, vol. 237, pp. 291-299, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.10.034.
- [212] G. Z. Papageorgiou *et al.*, «Evaluation of the formed interface in biodegradable poly(l-lactic acid)/graphene oxide nanocomposites and the effect of nanofillers on mechanical and thermal properties», *Thermochim Acta*, vol. 597, pp. 48-57, 2014, doi: 10.1016/j.tca.2014.10.007.
- [213] J. M. Campos, A. M. Ferraria, A. M. Botelho do Rego, M. R. Ribeiro, y A. Barros-Timmons, «Studies on PLA grafting onto graphene oxide and its effect on the ensuing composite films», *Mater Chem Phys*, vol. 166, pp. 122-132, 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.09.036.

- [214] J. J. Park, E. J. Yu, W.-K. Lee, y C.-S. Ha, «Mechanical properties and degradation studies of poly(D,L-lactide-co-glycolide) 50:50/graphene oxide nanocomposite films», *Polym Adv Technol*, vol. 25, n.º 1, pp. 48-54, 2014, doi: 10.1002/pat.3203.
- [215] Y. Huang *et al.*, «Poly(lactic acid)/graphene oxide–ZnO nanocomposite films with good mechanical, dynamic mechanical, anti-UV and antibacterial properties», *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 90, n.º 9, pp. 1677-1684, 2015, doi: 10.1002/jctb.4476.
- [216] H. Zhang, M. Hortal, M. Jordá-Beneyto, E. Rosa, M. Lara-Lledo, y I. Lorente, «ZnO-PLA nanocomposite coated paper for antimicrobial packaging application», *Food, Science and Technology*, vol. 78, pp. 250-257, 2017, doi: 10.1016/j.lwt.2016.12.024.
- [217] R. Pantani, G. Gorrasi, G. Vigliotta, M. Murariu, y P. Dubois, «PLA-ZnO nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific end-use characteristics», *Eur Polym J*, vol. 49, pp. 3471-3482, 2013, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.08.005.
- [218] M. Rahman, S. Islam, y G. S. Li, «Development of PLA/CS/ZnO nanocomposites and optimization its mechanical, thermal and water absorption properties», *Polym Test*, vol. 68, pp. 302-308, 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.04.026.
- [219] R. C. Nonato, L. H. I. Mei, B. C. Bonse, E. F. Chinaglia, y A. R. Morales, «Nanocomposites of PLA containing ZnO nanofibers made by solvent cast 3D printing: Production and characterization», *Eur Polym J*, vol. 114, pp. 271-278, 2019, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.02.026.
- [220] M. Moniruzzaman y K. I. Winey, «Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes», *Macromolecules*, vol. 39, n.º 16, pp. 5194-5205, 2006, doi: 10.1021/ma060733p.
- [221] J. Urquijo, S. Dagreou, G. Guerrica-Echevarria, y J. I. Eguiazabal, «Morphology and properties of electrically and rheologically percolated PLA/PCL/CNT nanocomposites», *J Appl Polym Sci*, vol. 134, n.º 36, p. 45265, 2017, doi: 10.1002/app.45265.
- [222] M. Ates, A. A. Eker, y B. Eker, «Carbon nanotube-based nanocomposites and their applications», *J Adhes Sci Technol*, vol. 31, n.º 18, pp. 1977-1997, 2017, doi: 10.1080/01694243.2017.1295625.
- [223] W. Bauhofer y J. Lott, «A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites», *Compos Sci Technol*, vol. 69, n.º 10, pp. 1486-1498, 2009, doi: 10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
- [224] A. Yu, P. Ramesh, M. E. Itkis, E. Bekyarova, y R. C. Haddon, «Graphite nanoplatelet–epoxy composite thermal interface materials», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, n.º 21, pp. 7565-7569, 2007, doi: 10.1021/jp071761s.

- [225] L. M. Veca *et al.*, «Carbon nanosheets for polymeric nanocomposites with high thermal conductivity», *Advanced Materials*, vol. 21, n.º 20, pp. 2088-2092, 2009, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.200802317>.
- [226] N. Liu, F. Luo, H. Wu, Y. Liu, C. Zhang, y J. Chen, «One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite», *Adv Funct Mater*, vol. 18, n.º 10, pp. 1518-1525, 2008, doi: [10.1002/adfm.200700797](https://doi.org/10.1002/adfm.200700797).
- [227] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, y R. A. Cory, «Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films», *Faraday Discuss*, vol. 98, pp. 219-230, 1994, doi: [10.1039/FD9949800219](https://doi.org/10.1039/FD9949800219).
- [228] R. S. Tate, D. S. Fryer, S. Pasqualini, M. F. Montague, J. J. de Pablo, y P. F. Nealey, «Extraordinary elevation of the glass transition temperature of thin polymer films grafted to silicon oxide substrates», *Journal of Chemical Physics*, vol. 115, n.º 21, pp. 9982-9990, 2001, doi: [10.1063/1.1415497](https://doi.org/10.1063/1.1415497).
- [229] H. Yazdani, B. E. Smith, y K. Hatami, «Multi-walled carbon nanotube-filled polyvinyl chloride composites: Influence of processing method on dispersion quality, electrical conductivity and mechanical properties», *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 82, pp. 65-77, 2016, doi: [10.1016/j.compositesa.2015.12.005](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.12.005).
- [230] I. Pillin, N. Montrelay, y Y. Grohens, «Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor?», *Polymer (Guildf)*, vol. 47, n.º 13, pp. 4676-4682, 2006, doi: [10.1016/j.polymer.2006.04.013](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.04.013).
- [231] A. Nicosia *et al.*, «Air filtration and antimicrobial capabilities of electrospun PLA/PHB containing ionic liquid», *Sep Purif Technol*, vol. 154, pp. 154-160, 2015, doi: [10.1016/j.seppur.2015.09.037](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.037).
- [232] X. Niu, S. Huan, H. Li, H. Pan, y Orlando. J. Rojas, «Transparent films by ionic liquid welding of cellulose nanofibers and polylactide: Enhanced biodegradability in marine environments», *J Hazard Mater*, vol. 402, p. 124073, 2021, doi: [10.1016/j.jhazmat.2020.124073](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124073).
- [233] M. Moniruzzaman, Y. Nao, S. Bhattacharjee, y T. Ono, «Laccase incorporated into PEG-PLA polymer as active and stable biocatalyst for ionic liquids media», *Applied Mechanics and Materials*, vol. 625, pp. 333-336, 2014, doi: [10.4028/www.scientific.net/AMM.625.333](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.625.333).
- [234] Y. Zhou, Q. Meng, P. Wang, H. Wei, P. Xu, y Y. Ding, «Polymerized ionic liquid for the regulation of phase structure of PLA/PCL blends», *Macromol Res*, vol. 30, pp. 631-637, 2022, doi: [10.1007/s13233-022-0073-1](https://doi.org/10.1007/s13233-022-0073-1).
- [235] A. Quitadamo, V. Massardier, y M. Valente, «Interactions between PLA, PE and wood flour: Effects of compatibilizing agents and ionic liquids», *Holzforschung*, vol. 72, pp. 691-700, 2018, doi: [doi.org/10.1515/hf-2017-0149](https://doi.org/10.1515/hf-2017-0149).

- [236] J. Chakravarty, M. F. Rabbi, V. Chalivendra, T. Ferreira, y C. J. Brigham, «Mechanical and biological properties of chitin/poly lactide (PLA)/hydroxyapatite (HAP) composites cast using ionic liquid solutions», *Int J Biol Macromol*, vol. 151, pp. 1213-1223, 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.10.168.
- [237] L. C. Lins, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, y J.-F. Gérard, «Phosphonium ionic liquids as new compatibilizing agents of biopolymer blends composed of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)/poly(lactic acid) (PBAT/PLA)», *RSC Adv*, vol. 5, p. 59082, 2015, doi: 10.1039/C5RA10241C.
- [238] S. Livi, V. Bugatti, L. Estevez, J. Duchet-Rumeau, y Emmanuel. P. Giannelis, «Synthesis and physical properties of new layered double hydroxides based on ionic liquids: Application to a poly lactide matrix», *J Colloid Interface Sci*, vol. 388, pp. 123-129, 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2012.08.031.
- [239] Y. Zhou, S. Qiu, G. I. N. Waterhouse, K. Zhang, y J. Xu, «Enhancing the properties of PBAT/PLA composites with novel phosphorus-based ionic liquid compatibilizers», *Materialstoday*, vol. 27, p. 102407, 2021, doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102407.
- [240] H. Gui *et al.*, «Synergistic effect of graphene and an ionic liquid containing phosphonium on the thermal stability and flame retardancy of polylactide», *RSC Adv*, vol. 5, n.º 35, pp. 27814-27822, 2015, doi: 10.1039/c4ra16393a.
- [241] P. Wang *et al.*, «Improved mechanical and dielectric properties of PLA/EMA-GMA nanocomposites based on ionic liquids and MWCNTs», *Compos Sci Technol*, vol. 200, p. 108347, 2020, doi: 10.1016/j.compscitech.2020.108347.
- [242] N. Zhang, A. Zhang, Q. Liu, M. Zhang, Q. Li, y F. Li, «Effect of liquid crystal ionomer intercalated montmorillonite nanocomposites on PEO/PLA solid polymer electrolytes», *Ionics (Kiel)*, vol. 24, pp. 3805-3813, 2013, doi: 10.1007/s11581-018-2519-1.
- [243] E. C. Lopes Pereira, M. E. C. Fernandes Da Silva, K. Pontes, y B. Guenther Soares, «Influence of protonic ionic liquid on the dispersion of carbon nanotube in PLA/EVA blends and blend compatibilization», *Front Mater*, vol. 6, p. 22968016, 2019, doi: 10.3389/fmats.2019.00234.
- [244] L. Gardella, D. Furfaro, M. Galimberti, y O. Monticelli, «On the development of a facile approach based on the use of ionic liquids: Preparation of PLLA (sc-PLA)/high surface area nano-graphite systems», *Green Chemistry*, vol. 17, n.º 7, pp. 4082-4088, 2015, doi: 10.1039/C5GC00964B.
- [245] J. Guo, J. Qiao, y X. Zhang, «Effect of an alkalized-modified halloysite on PLA crystallization, morphology, mechanical, and thermal properties of PLA/halloysite nanocomposites», *J Appl Polym Sci*, vol. 133, p. 44272, 2016, doi: 10.1002/app.44272.

- [246] C. M. Cobos, O. Fenollar, J. López Martínez, S. Ferrandiz, y L. Garzón, «Effect of maleinized linseed oil (MLO) on thermal and rheological properties of PLA/MWCNT and PLA/HNT nanocomposites for additive manufacturing», *Rapid Prototyp J*, vol. 16, pp. 1027-1033, 2020, doi: 10.1108/RPJ-08-2019-0217.
- [247] F. Delogu, G. Gorrasi, y A. Sorrentino, «Fabrication of polymer nanocomposites via ball milling: Present status and future perspectives», *Prog Mater Sci*, vol. 86, pp. 75-126, 2017, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.01.003.
- [248] S. Stankovich *et al.*, «Graphene-based composite materials», *Nature*, vol. 442, n.º 7100, pp. 282-286, 2006, doi: 10.1038/nature04969.
- [249] F. Leroux y J.-P. Besse, «Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites», *Chemistry of Materials*, vol. 13, n.º 10, pp. 3507-3515, 2001, doi: 10.1021/cm0110268.
- [250] X. Huang *et al.*, «Graphene-based materials: Synthesis, characterization, properties, and applications», *Small*, vol. 7, n.º 14, pp. 1876-1902, 2011, doi: 10.1002/smll.201002009.
- [251] R. Verdejo, M. M. Bernal, L. J. Romasanta, y M. A. Lopez-Manchado, «Graphene filled polymer nanocomposites», *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n.º 10, pp. 3301-3310, 2011, doi: 10.1039/C0JM02708A.
- [252] F. Hassouna, A. Laachachi, D. Chapron, Y. el Mouedden, V. Toniazzo, y D. Ruch, «Development of new approach based on Raman spectroscopy to study the dispersion of expanded graphite in poly(lactide)», *Polym Degrad Stab*, vol. 96, n.º 12, pp. 2040-2047, 2011, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.005.
- [253] A. M. Ali y S. Hj. Ahmad, «Effect of processing parameter and filler content on tensile properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced polylactic acid nanocomposite», *AIP Conf Proc*, vol. 1528, n.º 1, pp. 254-259, 2013, doi: 10.1063/1.4803604.
- [254] B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, W. M. Z. W. Yunus, y M. Z. Hussein, «Poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) polymer nanocomposites: Effects of graphene nanoplatelets», *Polymers (Basel)*, vol. 6, n.º 1, pp. 93-104, 2014, doi: 10.3390/polym6010093.
- [255] C. Bao *et al.*, «Preparation of graphene by pressurized oxidation and multiplex reduction and its polymer nanocomposites by masterbatch-based melt blending», *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n.º 13, pp. 6088-6096, 2012, doi: 10.1039/C2JM16203B.
- [256] A. Cubeddu, P. Fava, A. Pulvirenti, H. Haghghi, y F. Licciardello, «Suitability assessment of PLA bottles for high-pressure processing of apple juice», *Foods*, vol. 10, n.º 2, p. 295, 2021, doi: 10.3390/foods10020295.

- [257] D. E. Henton, P. Gruber, J. Lunt, y J. Randall, «Polylactic acid technology», *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, vol. 16, pp. 527-578, 2005, doi: 10.1201/9780203508206.ch16.
- [258] N. Taheri Qazvini y N. Mohammadi, «Dynamic mechanical analysis of segmental relaxation in unsaturated polyester resin networks: Effect of styrene content», *Polymer (Guildf)*, vol. 46, n.º 21, pp. 9088-9096, 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.06.118.
- [259] M. H. Flaifel, S. H. Ahmad, A. Hassan, S. Bahri, M. A. Tarawneh, y L.-J. Yu, «Thermal conductivity and dynamic mechanical analysis of NiZn ferrite nanoparticles filled thermoplastic natural rubber nanocomposite», *Compos B Eng*, vol. 52, pp. 334-339, 2013, doi: 10.1016/j.compositesb.2013.04.021.
- [260] X. Wang *et al.*, «Temperature dependence of creep and recovery behaviors of polymer composites filled with chemically reduced graphene oxide», *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 69, pp. 288-298, 2015, doi: 10.1016/j.compositesa.2014.11.031.
- [261] S. Araby *et al.*, «Implication of multi-walled carbon nanotubes on polymer/graphene composites», *Mater Des*, vol. 65, pp. 690-699, 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2014.09.069.
- [262] J. Vermant, S. Ceccia, M. K. Dolgovskij, P. L. Maffettone, y C. W. Macosko, «Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology», *J Rheol (N Y N Y)*, vol. 51, n.º 3, pp. 429-450, 2007, doi: 10.1122/1.2516399.
- [263] M. Zuo y Q. Zheng, «Correlation between rheological behavior and structure of multi-component polymer systems», *Science China-chemistry*, vol. 51, n.º 1, pp. 1-12, 2008, doi: 10.1007/s11426-008-0022-7.
- [264] C. Liu, J. Zhang, J. He, y G. Hu, «Gelation in carbon nanotube/polymer composites», *Polymer (Guildf)*, vol. 44, n.º 24, pp. 7529-7532, 2003, doi: 10.1016/j.polymer.2003.09.013.
- [265] C. A. Mitchell, J. L. Bahr, S. Arepalli, J. M. Tour, y R. Krishnamoorti, «Dispersion of functionalized carbon nanotubes in polystyrene», *Macromolecules*, vol. 35, n.º 23, pp. 8825-8830, 2002, doi: 10.1021/ma020890y.
- [266] G. Cicala, D. Giordano, C. Tosto, G. Filippone, A. Recca, y I. Blanco, «Polylactide (PLA) filaments a biobased solution for additive manufacturing: Correlating rheology and thermomechanical properties with printing quality», *Materials*, vol. 11, n.º 7, p. 1191, 2018, doi: 10.3390/ma11071191.
- [267] D. Fang *et al.*, «Effects of ionic liquids and thermal annealing on the rheological behavior and electrical properties of poly(methyl methacrylate)/carbon nanotubes composites», *Polymer (Guildf)*, vol. 148, pp. 68-78, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.05.051>.

- [268] J. Zhao, A. B. Morgan, y J. D. Harris, «Rheological characterization of polystyrene–clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion», *Polymer (Guildf)*, vol. 46, n.º 20, pp. 8641-8660, 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.04.038.
- [269] X. Gao, A. I. Isayev, X. Zhang, y J. Zhong, «Influence of processing parameters during ultrasound assisted extrusion on the properties of polycarbonate/carbon nanotubes composites», *Compos Sci Technol*, vol. 144, pp. 125-138, 2017, doi: 10.1016/j.compscitech.2017.03.019.
- [270] B. Bhushan y P. L. Ko, «Introduction to tribology», *Appl Mech Rev*, vol. 56, n.º 1, pp. B6-B7, 2003, doi: 10.1115/1.1523360.
- [271] H. Chen, C. Xu, G. Xiao, Z. Chen, M. Yi, y J. Zhang, «Effect of running-in induced groove-structured wear and Fe(acac)<sub>3</sub> on ultralow friction when lubricating with 5CB liquid crystal», *Tribol Lett*, vol. 67, n.º 2, p. 43, 2019, doi: 10.1007/s11249-019-1157-8.
- [272] C. Dong, C. Yuan, X. Bai, H. Qin, y X. Yan, «Investigating relationship between deformation behaviours and stick-slip phenomena of polymer material», *Wear*, vol. 376-377, pp. 1333-1338, 2017, doi: 10.1016/j.wear.2017.01.061.
- [273] L.-F. Minguez-Enkovaara, F.-J. Carrión-Vilches, M.-D. Avilés, y M.-D. Bermúdez, «Effect of graphene oxide and ionic liquid on the sliding wear and abrasion resistance of injection molded PMMA nanocomposites», *Express Polym Lett*, vol. 17, n.º 3, pp. 237-251, 2023, doi: 10.3144/expresspolymlett.2023.18.
- [274] M. Ando, M. Birosz, G. S. Gehlen, P. D. Neis, N. F. Ferreira, y J. Sukumaran, «Surface plastic flow of three-dimensional printed polylactic acid in the tribological study of surface patterned polymer», *Meas Sci Technol*, vol. 33, n.º 2, p. 024001, 2021, doi: 10.1088/1361-6501/AC3549.
- [275] J. Bustillos, D. Montero, P. Nautiyal, A. Loganathan, B. Boesl, y A. Agarwal, «Integration of graphene in poly(lactic) acid by 3D printing to develop creep and wear-resistant hierarchical nanocomposites», *Polym Compos*, vol. 39, n.º 11, pp. 3877-3888, 2018, doi: 10.1002/pc.24422.
- [276] R. E. Przekop, M. Kujawa, W. Pawlak, M. Dobrosielska, B. Sztorch, y W. Wieleba, «Graphite modified polylactide (PLA) for 3D printed (FDM/FFF) sliding elements», *Polymers (Basel)*, vol. 12, n.º 6, p. 1250, 2020, doi: 10.3390/polym12061250.
- [277] P. K. Bajpai, I. Singh, y J. Madaan, «Tribological behavior of natural fiber reinforced PLA composites», *Wear*, vol. 297, n.º 1-2, pp. 829-840, 2013, doi: 10.1016/J.WEAR.2012.10.019.
- [278] B. K. Goriparthi, K. N. S. Suman, y N. Mohan Rao, «Effect of fiber surface treatments on mechanical and abrasive wear performance of polylactide/jute composites», *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 43, n.º 10, pp. 1800-1808, 2012, doi: 10.1016/J.COMPOSITESA.2012.05.007.

- [279] N. M. Chau *et al.*, «Surface patterning of GO-S/PLA nanocomposite with the assistance of an ionic surfactant for high-performance triboelectric nanogenerator», *Int J Energy Res*, vol. 45, pp. 20047-20056, 2021, doi: 10.1002/er.7082.
- [280] G. Ojados Sánchez, «Desarrollo, caracterización y estudio de nuevos polímeros reforzados por dispersión de nanofases y nanofluidos», Universidad Politécnica de Cartagena, 2019.
- [281] J. Sanes Molina, «Líquidos iónicos como lubricantes de contactos polímero-metal. Preparación y propiedades de las primeras dispersiones de líquidos iónicos y de nanopartículas en polímeros», Universidad politécnica de Cartagena, 2008.
- [282] M. D. Avilés González, «Study of new materials, surfaces and interfaces in tribology», Technical University of Cartagena, 2018.
- [283] J. Sanes, C. Sánchez, R. Pamies, M. D. Avilés, y M. D. Bermúdez, «Extrusion of polymer nanocomposites with graphene and graphene derivative nanofillers: An overview of recent developments», *Materials*, vol. 13, n.º 3, p. 549, 2020, doi: 10.3390/ma13030549.
- [284] I. Minami, «Ionic liquids in tribology», *Molecules*, vol. 14, n.º 6, pp. 2286-2305, 2009, doi: 10.3390/molecules14062286.
- [285] M. Palacio y B. Bhushan, «A review of ionic liquids for green molecular lubrication in nanotechnology», *Tribol Lett*, vol. 40, n.º 2, pp. 247-268, 2010, doi: 10.1007/s11249-010-9671-8.
- [286] A. E. Jiménez, M. D. Bermúdez, P. Iglesias, F. J. Carrión, y G. Martínez-Nicolás, «1-N-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids as neat lubricants and lubricant additives in steel–aluminium contacts», *Wear*, vol. 260, n.º 7, pp. 766-782, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.04.016>.
- [287] K. Janardhanan y P. Iglesias, «Theoretical and experimental study of the friction behavior of halogen-free ionic liquids in elastohydrodynamic regime», *Lubricants*, vol. 4, n.º 2, p. 16, 2016, doi: 10.3390/lubricants4020016.
- [288] N. Saurín, I. Minami, J. Sanes, y M. D. Bermúdez, «Study of the effect of tribo-materials and surface finish on the lubricant performance of new halogen-free room temperature ionic liquids», *Appl Surf Sci*, vol. 366, pp. 464-474, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.01.127.
- [289] I. Minami, M. Kita, T. Kubo, H. Nanao, y S. Mori, «The tribological properties of ionic liquids composed of trifluorotris(pentafluoroethyl) phosphate as a hydrophobic anion», *Tribol Lett*, vol. 30, n.º 3, pp. 215-223, 2008, doi: 10.1007/s11249-008-9329-y.



- [290] D. Berman, S. Sankaranarayanan, A. Erdemir, y A. Sumant, «Macroscale superlubricity enabled by graphene nanoscroll formation», *Science (1979)*, vol. 348, n.º 6239, pp. 1118-1122, 2015, doi: 10.1126/science.1262024.
- [291] E. Sadeghinezhad *et al.*, «A comprehensive review on graphene nanofluids: Recent research, development and applications», *Energy Convers Manag*, vol. 111, pp. 466-487, 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.01.004.
- [292] A. K. Rasheed, M. Khalid, W. Rashmi, T. C. S. M. Gupta, y A. Chan, «Graphene based nanofluids and nanolubricants – Review of recent developments», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 63, pp. 346-362, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.04.072.
- [293] P. D. McCrary, P. A. Beasley, S. A. Alaniz, C. S. Griggs, R. M. Frazier, y R. D. Rogers, «Graphene and graphene oxide can “lubricate” ionic liquids based on specific surface interactions leading to improved low-temperature hypergolic performance», *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, n.º 39, pp. 9784-9787, 2012, doi: 10.1002/anie.201205126.
- [294] B. Qu y Y. Luo, «Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose capped zinc oxide nanoparticles: A proof-of-concept study», *Food Chem*, vol. 389, p. 133001, 2022, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2022.133001.
- [295] W. H. Ferreira y C. T. Andrade, «Characterization of glycerol-plasticized starch and graphene oxide extruded hybrids», *Ind Crops Prod*, vol. 77, pp. 684-690, 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.09.051.
- [296] C. Santillo *et al.*, «Tuning the structural and functional properties of HAVOH-based composites via ionic liquid tailoring of MWCNTs distribution», *Compos Sci Technol*, vol. 207, p. 108742, 2021, doi: 10.1016/j.compscitech.2021.108742.
- [297] Z. Ren, L. Dong, y Y. Yang, «Dynamic mechanical and thermal properties of plasticized poly(lactic acid)», *J Appl Polym Sci*, vol. 101, n.º 3, pp. 1583-1590, 2006, doi: 10.1002/app.23549.
- [298] X. An, H. Ma, B. Liu, y J. Wang, «Graphene oxide reinforced polylactic acid/polyurethane antibacterial composites», *J Nanomater*, vol. 2013, p. 373414, 2013, doi: 10.1155/2013/373414.
- [299] J. Ederer *et al.*, «A study of methylene blue dye interaction and adsorption by monolayer graphene oxide», *Adsorption Science & Technology*, vol. 2022, p. 7385541, 2022, doi: 10.1155/2022/7385541.
- [300] K. Yuniarto, Y. A. Purwanto, S. Purwanto, B. A. Welt, H. K. Purwadaria, y T. C. Sunarti, «Infrared and Raman studies on polylactide acid and polyethylene glycol-400 blend», *AIP Conf Proc*, vol. 1725, p. 020101, 2016, doi: 10.1063/1.4945555.

- [301] Y. Cai, J. Lv, y J. Feng, «Spectral characterization of four kinds of biodegradable plastics: Poly (lactic acid), poly (butylenes adipate-co-terephthalate), poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly (butylenes succinate) with FTIR and Raman spectroscopy», *J Polym Environ*, vol. 21, n.º 1, pp. 108-114, 2012, doi: 10.1007/s10924-012-0534-2.
- [302] T. M. Quynh, H. H. Mai, y P. N. Lan, «Stereocomplexation of low molecular weight poly(L-lactic acid) and high molecular weight poly(D-lactic acid), radiation crosslinking PLLA/PDLA stereocomplexes and their characterization», *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 83, pp. 105-110, 2013, doi: 10.1016/j.radphyschem.2012.10.002.
- [303] O. B. Babushkina, S. Ekres, y G. E. Nauer, «Spectroscopy and electrochemistry of Tantalum(V) in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium trifluoromethanesulfonate», *Zeitschrift für Naturforschung - Section A Journal of Physical Sciences*, vol. 63, n.º 1-2, pp. 73-80, 2008, doi: 10.1515/zna-2008-1-213.
- [304] B. Haddad, D. Villemin, E. habib Belarbi, N. Bar, y M. Rahmouni, «New dicationic piperidinium hexafluorophosphate IIs, synthesis, characterization and dielectric measurements», *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 7, n.º 5, pp. 781-787, 2014, doi: 10.1016/j.arabjc.2011.01.002.
- [305] M. A. Hosseini, S. Malekie, y N. Ebrahimi, «The analysis of linear dose-responses in gamma-irradiated graphene oxide: Can FTIR analysis be considered a novel approach to examining the linear dose-responses in carbon nanostructures?», *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 176, p. 109067, 2020, doi: 10.1016/j.radphyschem.2020.109067.
- [306] D. Khalili, «Graphene oxide: A promising carbocatalyst for the regioselective thiocyanation of aromatic amines, phenols, anisols and enolizable ketones by hydrogen peroxide/KSCN in water», *New J. Chem.*, vol. 40, n.º 3, pp. 2547-2553, 2016, doi: 10.1039/C5NJ02314A.
- [307] T. Rattana *et al.*, «Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets», *Procedia Eng*, vol. 32, pp. 759-764, 2012, doi: 10.1016/j.proeng.2012.02.009.
- [308] C. Dulgerbaki, N. Nohut Maslakci, A. I. Komur, y A. Uygun Oksuz, «Chemical synthesis and characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/tungsten composite materials in the presence of ionic liquids», *Compos Interfaces*, vol. 23, n.º 4, pp. 297-307, 2016, doi: 10.1080/09276440.2016.1137707.
- [309] J. P. Mofokeng, A. S. Luyt, T. Tábi, y J. Kovács, «Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices», *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 25, n.º 8, pp. 927-948, 2012, doi: 10.1177/0892705711423291.
- [310] M. Cobos, M. J. Fernández, y M. D. Fernández, «Graphene based poly(Vinyl alcohol) nanocomposites prepared by in situ green reduction of graphene oxide by

- ascorbic acid: Influence of graphene content and glycerol plasticizer on properties», *Nanomaterials*, vol. 8, n.º 12, p. 1013, 2018, doi: 10.3390/nano8121013.
- [311] T. Moumene *et al.*, «Study of imidazolium dicationic ionic liquids by Raman and FTIR spectroscopies: The effect of the nature of the anion», *J Mol Struct*, vol. 1083, pp. 179–186, 2015, doi: 10.1016/j.molstruc.2014.11.061.
- [312] Y. Matsuo, H. Okada, y H. Ueno, «Endohedral lithium-containing fullerenes», en *Endohedral Lithium-containing Fullerenes: Preparation, Derivatization, and Application*, Singapore: Springer Publishing, 2017, pp. 25-38. doi: 10.1007/978-981-10-5004-6\_3.
- [313] K. Oldiges *et al.*, «Understanding transport mechanisms in ionic liquid/carbonate solvent electrolyte blends», *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, n.º 24, pp. 16579-16591, 2018, doi: 10.1039/c8cp01485j.
- [314] D. López-Díaz, J. A. Delgado-Notario, V. Clericò, E. Diez, M. D. Merchán, y M. M. Velázquez, «Towards understanding the Raman spectrum of graphene oxide: The effect of the chemical composition», *Coatings*, vol. 10, n.º 6, p. 524, 2020, doi: 10.3390/COATINGS10060524.
- [315] S. Vyazovkin, K. Nobuyoshi, y C. Schick, «Recent Advances, Techniques and Applications», en *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, M. Brown y P. Gallagher, Eds., Amsterdam: Elsevier, 2018, pp. 1-842. doi: 10.1016/S1573-4374(08)80004-0.
- [316] E. H. Backes, L. de N. Pires, L. C. Costa, F. R. Passador, y L. A. Pessan, «Analysis of the degradation during melt processing of PLA/Biosilicate® composites», *Journal of Composites Science*, vol. 3, n.º 2, p. 52, 2019, doi: 10.3390/jcs3020052.
- [317] X. Yu y X. Huang, «Prediction of glass transition temperatures of polyacrylates from the structures of motion units», *J Theor Comput Chem*, vol. 15, n.º 2, p. 1650011, 2016, doi: 10.1142/S0219633616500115.
- [318] L. Andreozzi, M. Faetti, M. Giordano, D. Palazzuoli, y F. Zulli, «Enthalpy relaxation in polymers: A comparison among different multiparameter approaches extending the TNM/AGV model», *Macromolecules*, vol. 36, n.º 19, pp. 7379-7387, 2003, doi: 10.1021/ma0347870.
- [319] E. Gómez, N. Calvar, Á. Domínguez, y E. A. Macedo, «Thermal behavior and heat capacities of pyrrolidinium-based ionic liquids by DSC», *Fluid Phase Equilib*, vol. 470, pp. 51-59, 2018, doi: 10.1016/j.fluid.2018.04.003.
- [320] W. Chartarrayawadee, R. Molloy, A. Ratchawet, N. Janmee, M. Butsamran, y K. Panpai, «Fabrication of poly(lactic acid)/graphene oxide/stearic acid composites with improved tensile strength», *Polym Compos*, vol. 38, n.º 10, pp. 2272-2282, 2017, doi: 10.1002/pc.23809.

- [321] W. H. Ferreira y C. T. Andrade, «The role of graphene on thermally induced shape memory properties of poly(lactic acid) extruded composites», *J Therm Anal Calorim*, vol. 143, n.º 4, pp. 3107-3115, 2021, doi: 10.1007/s10973-020-09402-7.
- [322] O. M. Kwon, H. Watanabe, K. H. Ahn, y S. J. Lee, «Interplay between structure and property of graphene nanoplatelet networks formed by an electric field in a poly(lactic acid) matrix», *J Rheol (N Y N Y)*, vol. 61, n.º 2, pp. 291-303, 2017, doi: 10.1122/1.4975335.
- [323] P. Takkalkar, M. Ganapathi, C. Dekiwadia, S. Nizamuddin, G. Griffin, y N. Kao, «Preparation of square-shaped starch nanocrystals/poly(lactic acid) based bio-nanocomposites: Morphological, structural, thermal and rheological properties», *Waste Biomass Valorization*, vol. 10, n.º 11, pp. 1-15, 2019, doi: 10.1007/s12649-018-0372-0.
- [324] R. Jeziorska, A. Szadkowska, E. Spasowka, A. Lukomska, y M. Chmielarek, «Characteristics of biodegradable polylactide/thermoplastic starch/nanosilica composites: Effects of plasticizer and nanosilica functionality», *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2018, p. 4571368, 2018, doi: 10.1155/2018/4571368.
- [325] S. E. Atalay *et al.*, «Thermal and environmentally induced degradation behaviors of amorphous and semicrystalline PLAs through rheological analysis», *J Polym Environ*, vol. 29, n.º 10, pp. 3412-3426, 2021, doi: 10.1007/s10924-021-02128-z.
- [326] J. Guo *et al.*, «Triply biobased thermoplastic composites of polylactide/succinylated lignin/epoxidized soybean oil», *Polymers (Basel)*, vol. 12, n.º 3, p. 632, 2020, doi: 10.3390/polym12030632.
- [327] K. Belkhir, J. Majesté, C. Jegat, y M. Taha, «Rheological study of quaternary ammonium-containing star-shaped polylactic acid», *J Appl Polym Sci*, vol. 136, n.º 5, p. 48337, 2019, doi: 10.1002/app.48337.
- [328] S. Y. Gu, K. Zhang, J. Ren, y H. Zhan, «Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends», *Carbohydr Polym*, vol. 74, n.º 1, pp. 79-85, 2008, doi: 10.1016/j.carbpol.2008.01.017.
- [329] J. Anakabe, A. Orue, A. M. Zaldúa Huici, A. Eceiza, y A. Arbelaiz, «Properties of PLA/PMMA blends with high polylactide content prepared by reactive mixing in presence of poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) copolymer», *J Appl Polym Sci*, vol. 135, n.º 43, p. 46825, 2018, doi: 10.1002/app.46825.
- [330] W. P. Cox y E. H. Merz, «Correlation of dynamic and steady flow viscosities», *Journal of Polymer Science*, vol. 28, n.º 118, pp. 619-622, 1958, doi: 10.1002/pol.1958.1202811812.
- [331] Q.-G. Zhang, N.-N. Wang, y Z.-W. Yu, «The hydrogen bonding interactions between the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate and water», *J Phys Chem B*, vol. 114, n.º 14, pp. 4747-4754, 2010, doi: 10.1021/jp1009498.

- [332] H. Meng, H. Li, C. Li, y L. Li, «Synthesis of ionic liquid using a four-compartment configuration electro-dialyzer», *J Memb Sci*, vol. 318, n.º 1, pp. 1-4, 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2008.02.020.
- [333] N. Banu, A. H. Bhuiyan, y K. S. Hossain, «Characterization of structural and optical properties of plasma polymerized diethanolamine thin films», *Advances in Polymer Technology*, vol. 37, n.º 8, pp. 3084-3094, 2018, doi: 10.1002/adv.22079.
- [334] X. Guan, G. Chen, y C. Shang, «ATR-FTIR and XPS study on the structure of complexes formed upon the adsorption of simple organic acids on aluminum hydroxide», *Journal of Environmental Sciences*, vol. 19, n.º 4, pp. 438-443, 2007, doi: 10.1016/S1001-0742(07)60073-4.
- [335] D. S. Jacob *et al.*, «Sonochemical synthesis and characterization of Ni(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Fe(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, and Ni(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in 1-butyl-3-methylimidazole with hexafluorophosphate and tetrafluoroborate», *Eur J Inorg Chem*, vol. 2005, n.º 13, pp. 2669-2677, 2005, doi: 10.1002/ejic.200500024.
- [336] D. Philip, A. John, C. Y. Panicker, y H. T. Varghese, «FT-Raman, FT-IR and surface enhanced Raman scattering spectra of sodium salicylate», *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 57, n.º 8, pp. 1561-1566, 2001, doi: 10.1016/S1386-1425(01)00395-X.
- [337] D. Zhang, G. Lan, S. Hu, H. Wang, y J. Zheng, «Raman spectra of m-nitrobenzoic acid–Diethanolamine single crystal», *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 24, n.º 11, pp. 753-759, 1993, doi: 10.1002/jrs.1250241106.
- [338] J. N. A. Canongia Lopes y A. A. H. Pádua, «Nanostructural organization in ionic liquids», *J Phys Chem B*, vol. 110, n.º 7, pp. 3330-3335, 2006, doi: 10.1021/jp056006y.
- [339] S. M. Urahata y M. C. C. Ribeiro, «Unraveling dynamical heterogeneity in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride», *J Phys Chem Lett*, vol. 1, n.º 11, pp. 1738-1742, 2010, doi: 10.1021/jz100411w.
- [340] Y.-L. Wang *et al.*, «Microstructural and dynamical heterogeneities in ionic liquids», *Chem Rev*, vol. 120, n.º 13, pp. 5798-5877, 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00693.
- [341] R. Hayes, G. G. Warr, y R. Atkin, «Structure and nanostructure in ionic liquids», *Chem Rev*, vol. 115, n.º 13, pp. 6357-6426, 2015, doi: 10.1021/cr500411q.
- [342] T. Shimada *et al.*, «Origin of the 2450cm<sup>-1</sup> Raman bands in HOPG, single-wall and double-wall carbon nanotubes», *Carbon N Y*, vol. 43, n.º 5, pp. 1049-1054, 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2004.11.044.
- [343] L. Miao *et al.*, «Structural and optical characterization of ZnO single crystalline nanobamboos», *Int J Mod Phys B*, vol. 19, pp. 2804-2810, 2005, doi: 10.1142/S0217979205031730.

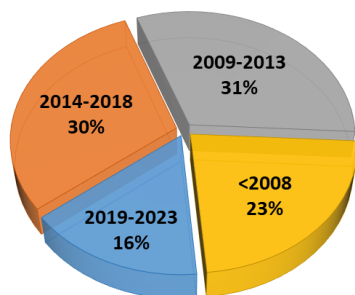
- [344] M. E. Mngomezulu, A. S. Luyt, y M. J. John, «Morphology, thermal and dynamic mechanical properties of poly(lactic acid)/expandable graphite (PLA/EG) flame retardant composites», *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 32, pp. 89-107, 2017, doi: 10.1177/0892705717744830.
- [345] M. Murariu, A.-L. Dechief, Y. Paint, S. Peeterbroeck, L. Bonnaud, y P. Dubois, «Polylactide (PLA)-halloysite nanocomposites: Production, morphology and key-properties», *J Polym Environ*, vol. 20, pp. 932-943, 2012, doi: 10.1007/s10924-012-0488-4.
- [346] H. Zhao, Z. Cui, X. Sun, L.-S. Turng, y X. Peng, «Morphology and properties of injection molded solid and microcellular polylactic acid/polyhydroxybutyrate-valerate (PLA/PHBV) blends», *Ind Eng Chem Res*, vol. 52, n.º 7, pp. 2569-2581, 2013, doi: 10.1021/ie301573y.

## 7.1. Análisis de las referencias utilizadas

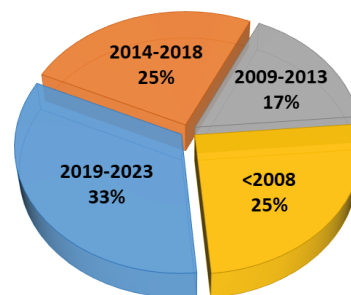
Se ha realizado un análisis de las referencias utilizadas en función del tipo de documento y el año de publicación. Los documentos se han dividido en:

- Artículos publicados en revistas científicas
- Libros y capítulos de libros
- Otros (páginas web, normas, comunicaciones a congresos, patentes)

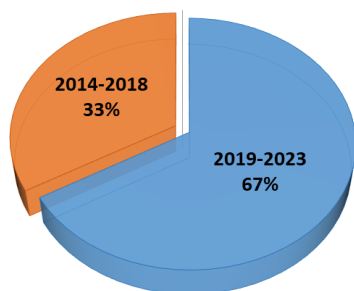
ARTÍCULOS DE REVISTAS CIENTÍFICAS



LIBROS Y CAPÍTULO DE LIBROS



OTROS



TOTAL

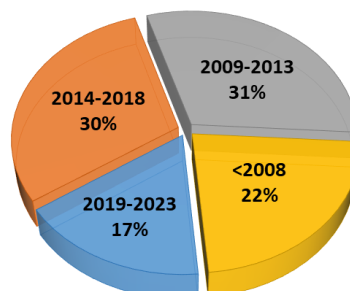


Figura 190. Análisis de las referencias empleadas.

En la Figura 190 se representa el análisis de las referencias utilizadas. Se puede observar que, de los artículos utilizados, el 47% han sido publicados en los últimos 10 años. El 77% de los artículos utilizados han sido publicados entre 2009 y 2023.

Respecto a los libros y capítulos de libros, el 58% han sido publicados después de 2014.

En total, un 78% de las referencias utilizadas han sido publicadas en los últimos 15 años.

## 7.2. Producción científica derivada de la tesis

- Artículos publicados en revistas científicas

M. D. Avilés, C. Sánchez, R. Pamies, J. Sanes, y M. D. Bermúdez, «Ionic Liquid Crystals in Tribology», *Lubricants*, vol. 7, n.o 72, 2019, doi: /10.3390/lubricants7090072

J. Sanes, C. Sánchez, R. Pamies, M. D. Avilés, y M. D. Bermúdez, «Extrusion of polymer nanocomposites with graphene and graphene derivative nanofillers: An overview of recent developments», *Materials*, vol. 13, n.o 3, p. 549, 2020, doi: 10.3390/ma13030549.

M. D. Avilés, V. D. Cao, C. Sánchez, J. Arias-Pardilla, F. J. Carrión-Vilches, J. Sanes, A. L. Kjøniksen, M. D. Bermúdez, R. Pamies, «Effect of temperature on the rheological behavior of a new aqueous liquid crystal bio-lubricant», *Journal of Molecular Liquids*, Volume 301, 112406, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2019.112406.

C. Sánchez, M. D. Avilés, R. Pamies, F. J. Carrión-vilches, J. Sanes, y M. D. Bermúdez, «Extruded PLA nanocomposites modified by graphene oxide and ionic liquid», *Polymers*, vol. 13, n.o 4, pp. 1-15, 2021, doi: 10.3390/polym13040655.

M. D. Avilés, C. Sánchez, R. Pamies, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión-Vilches, S. García-Sanfélix, A. L. Kjøniksen, «New Water-Ethylene Glycol Lubricants with Stearate Ionic Liquid Crystal Additive. *Lubricants*», 10, 241, 2022, doi: 10.3390/lubricants10100241.

- Libros y capítulos de libro

C. Sánchez, P. Martínez-Rubio, M. D. Avilés, J. Arias, R. Pamies, F. J. Carrión-Vilches, J. Sanes, M. D. Bermúdez, «Nuevos nanofluidos basados en líquidos iónicos y nanomateriales con potenciales aplicaciones en lubricantes y nanocomposites sostenibles», *Congreso Nacional de Materiales, Conference Proceedings*, 629, 2022.

- Congresos

C. Sánchez, M. D. Avilés, R. Pamies, F. J. Carrión-Vilches, J. Sanes, M. D. Bermúdez, “Non-Newtonian behaviour of diprotic ammonium palmitate ionic liquid crystal in aqueous dispersion”, *V Jornadas Doctorales Universidad de Murcia*, Comunicación Oral, Murcia (España), Mayo 2019.

C. Sánchez, M. D. Avilés, R. Pamies, F. J. Carrión-Vilches, J. Sanes, M. D. Bermúdez, “Non-Newtonian behaviour of diprotic ammonium palmitate ionic liquid crystal in aqueous dispersion”, Poster, *7th Iberian Meeting on Rheology*, Oporto (Portugal), Septiembre 2019.

C. Sánchez, M. D. Avilés, R. Pamies, F. J. Carrión-Vilches, J. Sanes, M. D. Bermúdez, “Improvement of the tribological properties of polylactic acid using protic and aprotic ionic liquids under variable conditions”, Poster, *International Conference on Ionic Liquid-Based Materials*, Estrasburgo (Francia), Noviembre 2021.



C. Sánchez, M. D. Avilés, R. Pamies, F. J. Carrión-Vilches, J. Sanes, M. D. Bermúdez, “Mejora de las propiedades tribológicas del ácido poliláctico utilizando líquidos iónicos próticos y apróticos en condiciones variables”, Poster, *Escuela de primavera SISE*, A Coruña (España), Junio 2022.

C. Sánchez, P. Martínez-Rubio, M. D. Avilés, J. Arias, R. Pamies, F. J. Carrión-Vilches, J. Sanes, M. D. Bermúdez, “Nuevos nanofluidos basados en líquidos iónicos y nanomateriales con potenciales aplicaciones como lubricantes y nanocomposites sostenibles”, Poster, *Congreso Nacional de Materiales*, Ciudad Real (España), Junio 2022.

C. Sánchez, M. D. Avilés, R. Pamies, F. J. Carrión-Vilches, J. Sanes, M. D. Bermúdez, “Mejora de las propiedades tribológicas del ácido poliláctico utilizando líquidos iónicos próticos y apróticos en condiciones variables”, Comunicación Oral, *Jornadas Doctorales Campus Mare Nostrum*, Murcia (España), Julio 2022.

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Ciencia e Innovación, la Agencia Estatal de Investigación (AEI) y el Programa FEDER de la Unión Europea (Grant#MAT2017-85130-P y PID2021-122169NB-100). "Este trabajo es fruto de la actividad desarrollada en el marco del Programa de Ayudas a Grupos de Excelencia de la Región de Murcia, de la Fundación Séneca, Agencia de Ciencia y Tecnología de la Región de Murcia (Subvención #19877/GERM/15)". C. Sánchez agradece una beca de investigación (Subvención #PRE2018-083774) al MICINN.



**UNIÓN EUROPEA**

Fondo Europeo de Desarrollo Regional  
*"Una manera de hacer Europa"*

**f SéNeCa<sup>(+)</sup>**

Agencia de Ciencia y Tecnología  
Región de Murcia