

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
ESCUELA POLITÈCNICA SUPERIOR DE ALCOY



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

CAMPUS D'ALCOY

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA,
PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN DE
MATERIALES**

**Funcionalización y caracterización de Ácido Poliláctico (PLA) aditivado con
Graphene Nanoplatelets (GNP's) y *Carbon Black* para el desarrollo de
filamentos utilizados en la impresión 3D**

Autor:

D. Salvador Giner Grau

Dirigido por:

Dr. Néstor Montañés Muñoz

Dr. Teodomiro Boronat Vitoria

Julio 2019

RESUMEN

Funcionalización y caracterización de Ácido Poliláctico (PLA) aditivado con *Graphene Nanoplatelets* (GNP's) y *Carbon Black* para el desarrollo de filamentos utilizados en la impresión 3D.

La necesidad de modificar las propiedades de los polímeros para adaptarlos a diferentes usos es una práctica muy común en el campo de la investigación. En el presente proyecto se va a establecer cómo influyen materiales novedosos como los *Graphene Nanoplatelets* (GNP's) y el *Carbon Black* en las propiedades de un material común como es el PLA. Se va a realizar tanto la funcionalización, que comprende desde el preparado de las mezclas de polímero y aditivo hasta su extrusión; como la caracterización del material resultante.

En el apartado de la caracterización, se llevarán a cabo ensayos destructivos que nos aporten información sobre las propiedades físicas del material final. Además, se llevarán a cabo ensayos no destructivos. Se compararán los diferentes tipos de probetas, estas se van a fabricar mediante impresión 3D y mediante inyección, lo que nos ayudará a conocer como varía la dispersión del aditivo y cómo puede afectar esto a sus propiedades finales.

Por último, el interés por el uso de este tipo de aditivos basados en el Carbono se debe a la posibilidad de introducir nuevas propiedades en los polímeros, como son las eléctricas. Es por esto que una de las partes de este proyecto va a centrarse en caracterizar y comparar eléctricamente el material resultante de la mezcla del polímero base con cada uno de los aditivos.

SUMMARY

Functionalization and characterization of Polylactic Acid (PLA) additivated with Graphene Nanoplatelets (GNP's) and Carbon Black for the development of filaments used in 3D printing.

The need to modify the properties of polymers to be adapted to different uses is a very common practice in the field of research. This project will study how novel materials such as Graphene Nanoplatelets (GNP's) and Carbon Black influence the properties of a common material such as PLA. Both the functionalisation, which ranges from the preparation of the mixtures of polymer and additive to their extrusion, and the characterisation of the resulting material will be carried out.

In the section on characterisation, destructive tests will be carried out in order to provide information on the physical properties of the final material. In addition, non-destructive tests will also be performed. Different types of specimens will be compared, those manufactured by 3D printing and those obtained by injection moulding, which will show how the dispersion of the additive varies in the polymeric matrix and how this may affect to the composite final properties.

Finally, there is an interest in the use of this type of carbon-based additives because of the possibility of introducing new properties in polymers, such as electrical ones. This is the reason why one of the parts of this project will be focused on electrically characterization and comparison of the resulting material from the mixture of the polymer matrix with each of the additives.

RESUM

Funcionalització i caracterització de l'Àcid Polilàctic (PLA) additivat amb *Graphene Nanoplatelets (GNP's)* i *Carbon Black* per al desenvolupament de filaments utilitzats a la impressió 3D.

La necessitat de modificar les propietats dels polímers per adaptar-los a diferents propòsits, és una pràctica molt comú en el camp de la investigació. En el present projecte es veurà com influeixen materials innovadors com els *Graphene Nanoplatelets (GNP's)* i el *Carbon Black* en les propietats d'un material comú com és el PLA. Es van a dur a terme la funcionalització, que va des del preparat de les mescles de polímer y additiu fins a la seua extrusió; així com la caracterització del material resultant.

En l'apartat de la caracterització, es duran a terme assajos destructius, que ens aporten informació sobre les propietats físiques del material final. Amés, també es duran a terme assajos no destructius. Es compararan diferents tipus de provetes, estes es fabricaran mitjançant impressió 3D i injecció, el que ens ajudarà a conèixer com varia la dispersió del additiu en el polímer base i com pot afectar açò a les seues propietats finals.

Per últim, l'interès per l'ús d'aquests tipus d'additius basats en el carbó es deu a la possibilitat d'introduir noves propietats als polímers, com són les elèctriques. Es per aquesta raó que una de les parts d'aquests projecte es centrarà en caracteritzar i comparar elèctricament el material resultant de la mescla de polímer base amb cadascun dels additius.

ACRÓNIMOS

PLA	Ácido Poliláctico
GNP's	Nanoplatelets de Grafeno
G'	Módulo de almacenamiento
δ	Ángulo de desfase entre tensión y deformación
T_m	Temperatura de fusión
T_g	Temperatura de transición vítrea
E	Módulo elástico
σ	Tensión
CB	Carbon Black
CNT's	Nanotubos de Carbono
PP	Polipropileno
PE	Poliétileno
PMMA	Polimetilmetacrilato
AM	Additive Manufacturing
CAD	Computer Asistive Design
DLP	Digital Light Processing
CDLP	Continuous Digital Light Processing
SLA	Estereolitografía
MJF	Multi Jet Fusion
PET	Poliéster
ABS	Acrilonitrilo Butadieno Estireno
TPU	Poliuretano termoplástico
PC	Policarbonato
PVA	Alcohol de Polivinilo
SLS	Selective Laser Sintering
UV	Ultra Violeta
PBF	Power Bed Fusion

Índice

RESUMEN	2
SUMMARY.....	4
RESUM.....	6
ACRÓNIMOS.....	8
Listado de figuras.....	13
Listado de tablas.....	16
1. Introducción.....	18
1.1. Antecedentes	20
1.1.1. Técnicas de Impresión 3D	21
1.1.2. Materiales usados en Impresión 3D.....	27
1.1.3. Blends basados en Carbono para uso en funcionalización de polímeros	34
1.2. Objetivos.....	41
2. Desarrollo experimental	43
2.1. Materiales utilizados	45
2.1.1. PLA Ingeo 3D850.....	45
2.1.2. Nanoplatelets de Grafeno (GNP's)	46
2.1.3. Carbon Black	47
2.2. Compounding y preparación de las muestras.....	48
2.2.1. Sistemas de alimentación	49
2.2.2. Sistema de extrusión	51
2.2.3. Motor.....	52
2.2.4. Módulo de procesamiento	52
2.2.5. Circuito de agua	54
2.2.6. Sistema electrónico de la extrusora ZSK 18 MEGAlab	54
2.2.7. Entrada de alimentación lateral.....	55
2.2.8. Unidad de refrigeración del agua	55
2.2.9. Bomba de vacío rotativa	56
2.2.10. Válvula de inyección de líquidos	56
2.2.11. Revestimiento térmico externo de alto rendimiento	56
2.2.12. Enfriamiento del fundido.....	56
2.2.13. Mezclas realizadas.....	57
2.2.14. Compounding del PLA+10% GNP's.....	58
2.2.15. Compounding del PLA+10% Carbon Black.....	59

2.2.16. Compounding del PLA+5% <i>GNP's</i>	60
2.2.17. Compounding del PLA+5% Carbon Black.....	61
2.2.18. Conclusiones del proceso de compounding.....	61
2.3. Obtención de los monofilamentos.....	62
2.3.1. Planta piloto de hilatura monofilamento.....	62
2.3.2. Extrusora.....	62
2.3.4. Bomba de título.....	65
2.3.5. Cabezal hilatura.....	66
2.3.6. Baño de enfriamiento.....	68
2.3.7. Obtención de los monofilamentos.....	69
2.3.8. Desarrollo de monofilamento de PLA+10% <i>GNP's</i>	70
2.3.9. Desarrollo de monofilamento de PLA+5% <i>GNP's</i>	72
2.3.10. Desarrollo de monofilamento de PLA+10% <i>Carbon Black</i>	74
2.3.11. Desarrollo de monofilamento de PLA+5% <i>Carbon Black</i>	76
2.3.12. Conclusiones del desarrollo de los monofilamentos.....	77
2.4. Inyección de las probetas.....	78
2.5. Impresión 3D de las probetas.....	79
2.5.1. Pruebas de impresión de probetas con los filamentos desarrollados de Grafeno.....	81
2.5.2. Pruebas de impresión de probetas con los filamentos desarrollados de Carbon Black.....	84
2.5.3. Resultados de las pruebas de impresión.....	86
3. Caracterización de los materiales.....	88
3.1. Conductividad.....	90
3.1.1. Resultados.....	90
3.1.2. Conclusiones de las mediciones de conductividad.....	92
3.2. Caracterización mecánica.....	92
3.2.1. Ensayo de tracción.....	92
3.2.2. Ensayo de dureza.....	94
3.3.3. Ensayo de impacto.....	94
3.3.4. Resultados y discusión.....	95
3.3. Caracterización morfológica.....	98
3.4 Caracterización térmica.....	106
3.5. Caracterización termomecánica.....	108
4. Conclusiones.....	114

4.1. Conclusiones generales	116
4.1.1 Conclusiones de la fabricación de los diferentes materiales	116
4.1.2 Conclusiones de la caracterización de los materiales.....	116
Referencias	119

Listado de figuras

Fig. 1. Esquema de los tiempos de procese en Additive Manufacturing.	20
Fig. 2. Clasificación de las diferentes técnicas de AM.....	21
Fig. 3. Esquema del proceso de impresión SLA.....	22
Fig. 4. Tipos de haces de luz en el proceso Vat photopolymerization.....	23
Fig. 5. Esquema de la técnica DLP.	23
Fig. 6. Diferentes técnicas de PowderBed Fusion.	24
Fig. 7. Mecanismo de reposición de polvo de la tecnología PBF.....	24
Fig. 8. Esquema del proceso SLS.	25
Fig. 9. Fases del proceso MJF.....	25
Fig. 10. Esquema del proceso material Jetting.....	26
Fig. 11. Esquema del proceso FDM.....	27
Fig. 12. Materiales más usados en impresión 3D.....	27
Fig. 13. Principales materiales y técnica de AM en la que se utilizan.....	28
Fig. 14. Propiedades del ABS.....	29
Fig. 15. Propiedades del PET.	30
Fig. 16. Propiedades del PLA.....	30
Fig. 17. Propiedades del Nylon.	31
Fig. 18. Propiedades del TPU.....	32
Fig. 19. Propiedades del PC.	32
Fig. 20. Pieza realizada con PVA.....	33
Fig. 21. Esquema de una lámina de Grafeno.	37
Fig. 22. Tipología de nanotubos de Carbono.....	38
Fig. 23. Esquema del proceso de aditivación de un nanocomposite.....	39
Fig. 24. Diferente dispersión de los nanotubos en la matriz termoplástica.	39
Fig. 25. Interacción de los nanotubos dentro de la matriz.....	40
Fig. 26. Efecto de la aplicación de una carga sobre la interacción de las partículas de aditivo en la matriz polimérica.....	40
Fig. 27. Estructura del Ácido Poliláctico	45
Fig. 28. Logo de la empresa suministradora de PLA y detalle de la granza de PLA 3D850	46
Fig. 29. Características de los Nanoplatelets de Grafeno utilizados en el estudio.....	47
Fig. 30. Imagen FESEM de los GNP's suministrados por US Research Nanomaterials.....	47
Fig. 31. Imagen FESEM de las partículas de Carbon Black utilizadas en el estudio.....	48
Fig. 32. Esquema del equipo para compounding.	48
Fig. 33. Planta piloto de compounding.	49
Fig. 34. Dosificador gravimétrico.....	49
Fig. 35. Dosificador para granza.....	50
Fig. 36. Dosificador para granza/polvo.....	50
Fig. 37. Dosificador para nanopartículas.	51
Fig. 38. Extrusora de doble husillo co-rotante ZSK 18 MEGAlab.	52
Fig. 39. Detalle de los barriles que componen el cuerpo de la extrusora.	53
Fig. 40. Elementos de un husillo para extrusión.	53
Fig. 41. Ensamblaje de los diferentes elementos del husillo en su eje.....	54
Fig. 42. PLC con el que se controla el equipo ZSK 18 MEGAlab.....	55
Fig. 43. Sistema de alimentación lateral.	55
Fig. 44. Baño de agua.	56

Fig. 45. Peletizadora	57
Fig. 46. Granza obtenida de PLA + 10% de GNP's.....	58
Fig. 47. Granza de PLA + 10% Carbon Black.....	59
Fig. 48. Granza de PLA + 5% de GNP's.	60
Fig. 49. Esquema planta piloto de monofilamento.	62
Fig. 50. Zonas del tornillo de extrusión y evolución de la presión.....	63
Fig. 51. Tornillo de la extrusora.	63
Fig. 52. Sistema de calefacción del husillo.	64
Fig. 53. Diferentes tipos de tolvas.	65
Fig. 54. Esquema de la bomba de título.....	65
Fig. 55. Tipología del cabezal de hilatura.	66
Fig. 56. Esquema de la placa de distribución.	66
Fig. 57. Bekaert® filter pack.	67
Fig. 58. Spinneret estándar.	68
Fig. 59. Baño de enfriamiento.	68
Fig. 60. Monofilamento de PLA + 10% de GNP's.....	71
Fig. 61. Monofilamento de PLA + 5% GNP's.	73
Fig. 62. Monofilamento de PLA + 10% Carbon Black.	75
Fig. 63. Monofilamento de PLA + 5% Carbon Black.	77
Fig. 64. Detalle de la inyectora de Mateu-Sole.	78
Fig. 65. Probetas de tracción inyectadas.....	79
Fig. 66. Filamentos de PLA con Carbon Black (izquierda) y PLA con Grafeno (derecha) al 5%.	80
Fig. 67. Filamentos de PLA con Carbon Black (izquierda) y PLA con Grafeno (derecha) al 10%.	80
Fig. 68. Impresión de polímero funcionalizado con un 5% de Grafeno.	82
Fig. 69. Impresión del polímero funcionalizado con un 10% de Grafeno.	82
Fig. 70. Disposición del carrete y sistema de alimentación de filamento.	83
Fig. 71. Detalle del proceso de impresión con las puertas abiertas.	84
Fig. 72. Impresión del polímero funcionalizado con un 5% de Carbon Black.....	84
Fig. 73. Impresión del polímero funcionalizado con un 10% de Carbon Black.....	85
Fig. 74. Varios fallos de impresión.....	85
Fig. 75. Probetas impresas de polímero funcionalizado con el 5% de Carbon Black (arriba) y GNP's (abajo).....	86
Fig. 76. Probetas impresas de polímero funcionalizado con el 10% de Carbon Black (arriba) y GNP's (abajo).....	86
Fig. 77. Equipo de caracterización eléctrica Hiresta-UP MCP-HT450 y sonda URS MCP-HTP14.....	90
Fig. 78. Equipo para los ensayos de tracción.....	93
Fig. 79. Equipo empleado para los ensayos de dureza Shore	94
Fig. 80. Equipo utilizado en los ensayos de impacto.....	95
Fig. 81. Equipo de microscopía JEOL utilizado en el estudio morfológico de las probetas	99
Fig. 82. Porta muestras para la caracterización morfológica de la rotura de las probetas inyectadas (arriba) y de las probetas impresas (abajo)	99
Fig. 83. Morfología de la rotura de la probeta de INYPLA	100

Fig. 84. Comparación de la morfología de la fractura de las probetas de INYPLA5GRAF, INYPLA10GRAF, INYPLA5CB y INYPLA10CB	101
Fig. 85. Detalle de la morfología de la probeta de INYPLA10CB.....	102
Fig. 86. Partículas de Grafeno (izquierda) frente a las partículas de Carbon Black (derecha) dentro de la matriz polimérica.....	102
Fig. 87. Detalle de dispersión de las partículas de aditivo en las muestras INYPLA5CB (derecha) y INYPLA5GRAF (izquierda)	103
Fig. 88. Morfología de la fractura de las probetas 3DPLA.....	104
Fig. 89. Comparativa de la morfología de la fractura de las probetas de 3DPLA5GRAF, 3DPLA10GRAF, 2DPLA5CB y 3DPLA10CB.....	105
Fig. 90. Morfología de la fractura de las probetas de 3DPLA10GRAF (izquierda) y 3DPLA10CB (derecha).....	105
Fig. 91. Gráfico de las curvas DSC de cada una de las muestras ensayadas.....	107
Fig. 92. Gráfico del módulo de almacenamiento (G') de las probetas inyectadas	109
Fig. 93. Gráfico del ángulo de desfase ($\tan \delta$) de las probetas inyectadas	110
Fig. 94. Gráfico del módulo de almacenamiento (G') de las probetas impresas	110
Fig. 95. Gráfico del ángulo de desfase ($\tan \delta$) de las probetas impresas	111

Listado de tablas

Tabla 1 Referencias de los materiales empleados	45
Tabla 2 Propiedades del PLA33D850	46
Tabla 3 Composición del Carbon Black suministrado para el estudio.....	48
Tabla 4 Dosificador para granza	50
Tabla 5 Características técnicas del dosificador para granza/polvo	51
Tabla 6 Características técnicas del dosificador para nanopartículas.....	51
Tabla 7 Especificaciones técnicas del motor de la extrusora ZSK 18 MEGALab	52
Tabla 8 Especificaciones técnicas del sistema de peletizado	57
Tabla 9 Parámetros de extrusión de PLA+10%GNP's	58
Tabla 10 Parámetros de extrusión de PLA+10% Carbon Black	59
Tabla 11 Parámetros de extrusión de PLA+5% GNP's	60
Tabla 12 Parámetros de extrusión de PLA+5% Carbon Black	61
Tabla 13 Parámetros de extrusión de PLA+10% GNP's	70
Tabla 14 Parámetros de extrusión de PLA+5% GNP's	72
Tabla 15 Parámetros de extrusión de PLA+10% Carbon Black	74
Tabla 16 Parámetros de extrusión de PLA+5% Carbon Black	76
Tabla 17 Parámetros para la impresión de las probetas	81
Tabla 18 Resultados de la medición de la conductividad de los polímeros aditivados.	90
Tabla 19 Resultados de la medición de la conductividad en el PLA virgen.....	91
Tabla 20 Resultados de los ensayos mecánicos.....	95
Tabla 21 Propiedades térmicas de las muestras ensayadas	108

1. Introducción

1.1. Antecedentes

La impresión 3D o *Additive Manufacturing* (AM) es un proceso en el que se crean objetos sólidos tridimensionales a partir de un archivo digital, normalmente archivos CAD. Este tipo de procesos permiten crear piezas sólidas a partir de la deposición de material, generalmente polímeros termoplásticos, en capas superpuestas. A diferencia de la fabricación de objetos sólidos convencional, que parte de un bloque sólido de material al cual se le va quitando parte del material sobrante hasta llegar a las dimensiones de la pieza buscada.

En la Fig. 1 se puede observar una comparación entre el desarrollo del producto en un proceso convencional, como puede ser un proceso de inyección, y uno de *Rapid Manufacturing* o fabricación rápida. Se aprecia que una de las grandes ventajas del proceso de impresión es la velocidad de desarrollo del producto y no se necesitan herramientas para la producción de partes complejas. La impresión 3D es una tecnología basada en la velocidad, la asequibilidad, la facilidad de uso y la precisión.

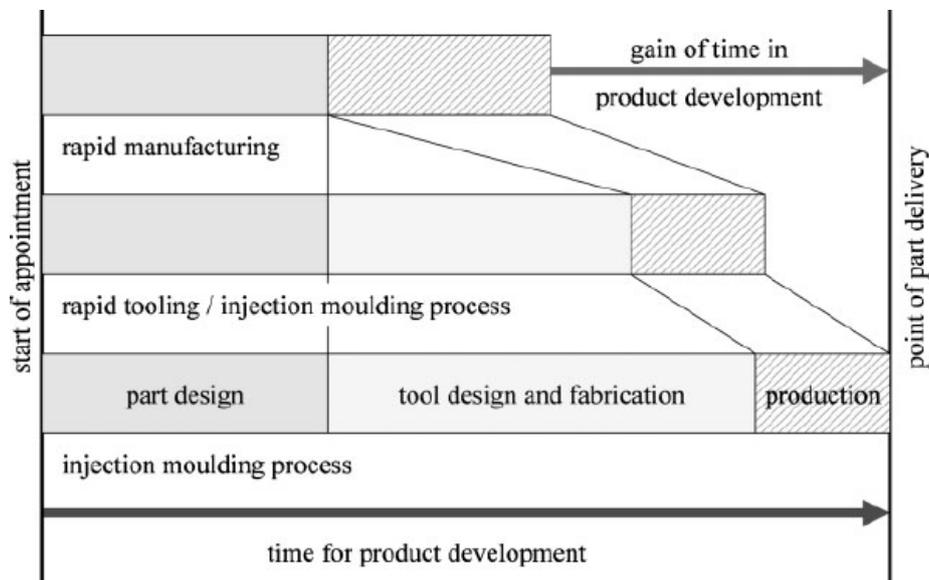


Fig. 1. Esquema de los tiempos de procese en Additive Manufacturing.

El proceso de impresión 3D se realiza básicamente en 3 pasos:

- Modelado: El primer paso es diseñar y preparar el modelo de la pieza. El diseño se puede hacer con prácticamente cualquier programa de diseño 3D. El archivo que se exporta es una malla que encierra un volumen 3D correspondiente a las dimensiones de nuestra pieza.
- Impresión: El archivo obtenido en el diseño se trabaja con un software de impresión que divide el archivo del modelo 3D en cientos de secciones transversales digitales, cada una de las cuales corresponde a una capa del modelo que se va a imprimir. Cada capa se imprime una sobre otra hasta que se crea todo el modelo.

- Acabado: Normalmente, una vez el objeto está impreso es necesario realizar algún proceso de acabado, eliminando soportes, eliminando polvo, igualando rugosidades...

La impresión 3D no es una técnica novedosa que se haya creado en los últimos años, ya que fue en 1984 cuando Charles Hull inventó la Estereolitografía (SLS), desde entonces se ha avanzado mucho y se han creado una gran variedad de técnicas de impresión. Durante muchos años, esta tecnología se utilizaba para la creación de prototipos y solo estaba disponible para muy pocas empresas debido a su elevado precio.

1.1.1. Técnicas de Impresión 3D

La clave del beneficio de todos estos procesos de impresión 3D, comparados con los procesos convencionales como la extrusión o la inyección, es que las piezas pueden ser producidas directamente desde el diseño asistido por ordenador (CAD). Además, es posible generar productos individuales o pequeñas series con complejas estructuras en muy poco tiempo.

El principio básico de todos los procesos de impresión 3D es la generación de piezas capa a capa. Para producir modelos tridimensionales, se necesita un programa CAD que es convertido en formato STL (*Standard Triangulation Language*, lenguaje estándar de triangulación) o AMF (*Additive Manufacturing File*). Seguidamente, el objeto es cortado virtualmente en finas capas, que son de aproximadamente 100 μm de espesor en la dirección Z.

Después de la fabricación del objeto, se elimina el material impreso que actúa de soporte estructural (si es que lo tiene) y se realiza un post-procesado si es necesario.

Existen varios procesos dentro del AM en los que se obtienen diferentes calidades de prototipo y que permiten una cierta complejidad del modelo a fabricar. A continuación, en la Fig. 2 se puede ver un esquema de los diferentes procesos que se van a describir.

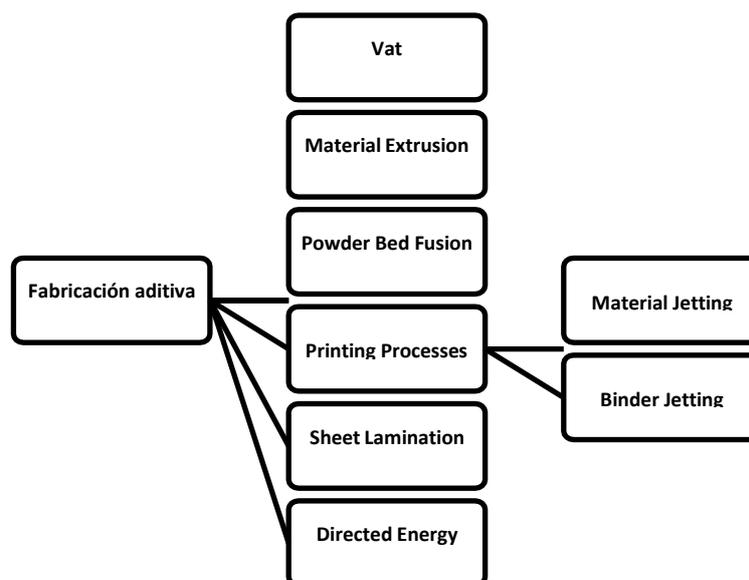


Fig. 2. Clasificación de las diferentes técnicas de AM.

Seguidamente, se describen los 6 tipos de tecnologías del esquema anterior y las variantes que puedan tener cada una de ellas.

- Vat Photopolymerization (Baño de fotopolimerización).
- Material Extrusion (Material extruido).
- Powder Bed Fusion (Cama de polvo fundido).
- Printing Processes (Procesos de impresión).
- Sheet Lamination Processes (Hojas de laminación)
- Directed Energy Deposition (Deposición de energía dirigida).

1.1.1.1. Vat photopolymerization

Esta técnica de impresión 3D, inventada en 1986 por Charles Hull, quien fundó la empresa 3D Systems, tiene como componentes principales una bañera o recipiente donde se aloja la resina fotosensible sin curar (Fig. 3) [2]. Dicha bañera se desplaza en el eje Z vertical según se van polimerizando las capas definidas de la pieza por medio de un haz de rayos que puede ser UV, láser o LED. El haz que aporta la energía para polimerizar la resina se va desplazando siguiendo las dimensiones y detalles del modelo establecidas a través de un archivo con formato AMF o STL. Cada capa tiene un espesor determinado que viene definido en dicho archivo, aunque el espesor está limitado por la precisión que la máquina pueda aportar.

Las piezas obtenidas mediante esta técnica necesitan de un postprocesado que elimine el material fotopolimerizado adicional. La mayor o menor cantidad de material adicional depende de la precisión del haz que utilice la máquina. La precisión de estas máquinas suele ser de 0.05 a 0.15 mm.

Además, las técnicas de *Vat polymerization* necesitan de soportes para poder construir la pieza, que una vez terminada, se deben eliminar manualmente, permitiendo así fabricar piezas con geometrías complejas.

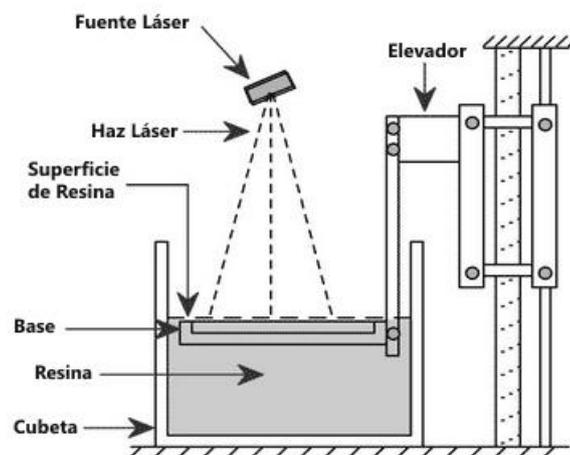


Fig. 3. Esquema del proceso de impresión SLA.

La tecnología más utilizada en estos procesos es la Estereolitografía (SLA) (Fig. 3), aunque existen otras que difieren ligeramente de ésta como se observa en la Fig. 4.

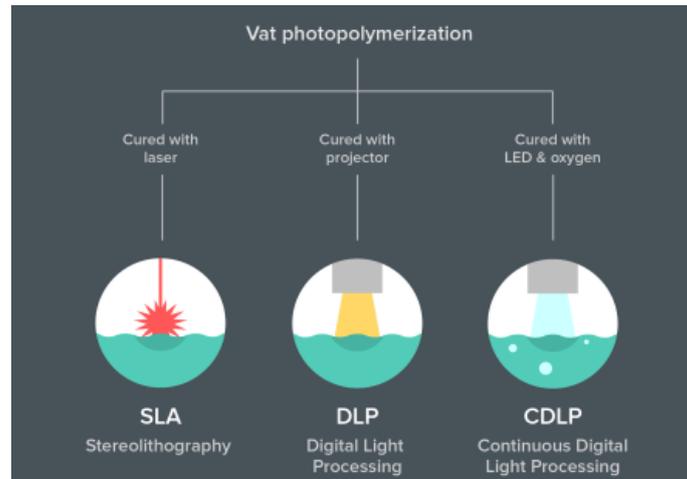


Fig. 4. Tipos de haces de luz en el proceso Vat photopolymerization.

DLP (Digital Light Processing) se diferencia de SLA por fotopolimerizar, mediante un proyector de luz (Fig. 5) [3], de un solo impulso un plano volumétrico formado por vóxeles (píxeles con volumen) y por su mayor velocidad de polimerización. CDLP (Continuous Digital Light Processing) difiere a su vez de DLP en el movimiento del eje Z. En DLP cada impulso de luz proyectada supone la formación de una capa con un espesor determinado, mientras que en CDLP el eje Z no se mueve a pasos, siendo un proceso de impresión continuo. La técnica de CDLP es la técnica más rápida de esta categoría. Cabe destacar que la resolución de las piezas fabricadas con DLP y CDLP es mucho mayor, reduciendo el tiempo de postprocesado de las piezas.

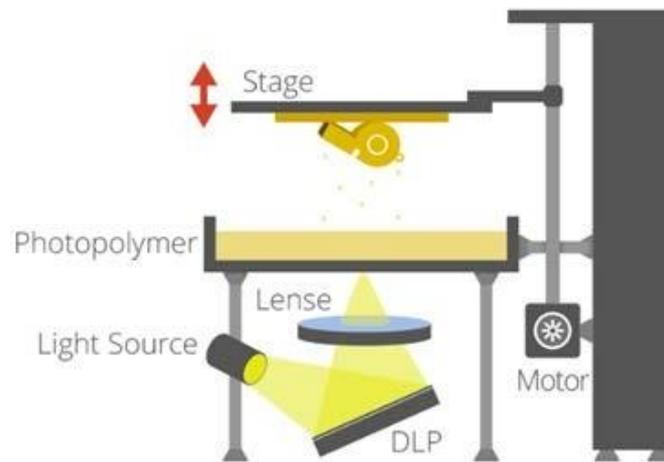


Fig. 5. Esquema de la técnica DLP.

1.1.1.2. Powder Bed Fusion (PBF)

Esta técnica se basa en el sinterizado o fusión de polvos de forma selectiva por medio de un haz. El abanico de materiales que se puede utilizar para fabricar piezas es muy amplio y depende de la energía que aporte el haz utilizado (Fig. 6), pudiendo ser un haz láser o un haz de IR para fundir o sinterizar el polvo polimérico y pudiendo utilizar un láser de alta potencia para sinterizar o fundir partículas metálicas. Concretamente, el haz funde o sinteriza una capa de polvo para crear una sección del objeto, entonces una nueva capa

de polvo es depositada en la parte superior mediante un sistema de reposición mecánico, como puede ser un rodillo de nivelación y el proceso se repite hasta que se completa el objeto (Fig. 8) [4].

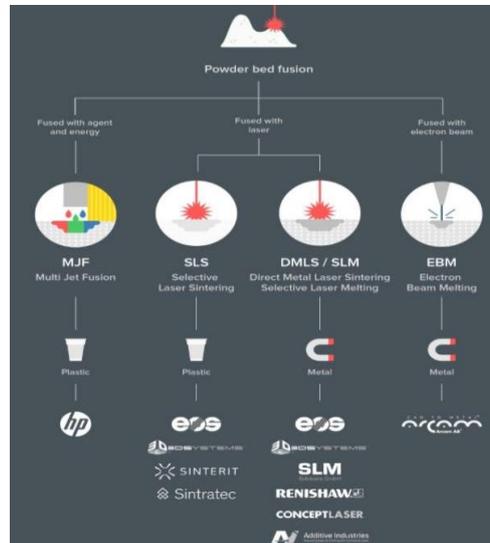


Fig. 6. Diferentes técnicas de PowderBed Fusion.

El polvo que no se funde permanece en la cuba y actúa como soporte de la pieza hasta que finaliza la impresión. Posteriormente, todo el polvo puede ser recuperado para su posterior uso en otra impresión. Es necesario realizar un postprocesado de las piezas para eliminar el polvo sobrante.

El tiempo que se invierte para fabricar una pieza con PBF (*Powder Bed Fusion*) es mayor al utilizado con SLA y FDM, debido al tiempo que se invierte en su postprocesado. Como ventajas de esta técnica, se puede decir que el polvo utilizado como soporte se reutiliza para la fabricación de posteriores piezas, minimizando la generación de residuos y que debido a que el soporte en este caso es el propio polvo, se pueden desarrollar geometrías bastante complejas.

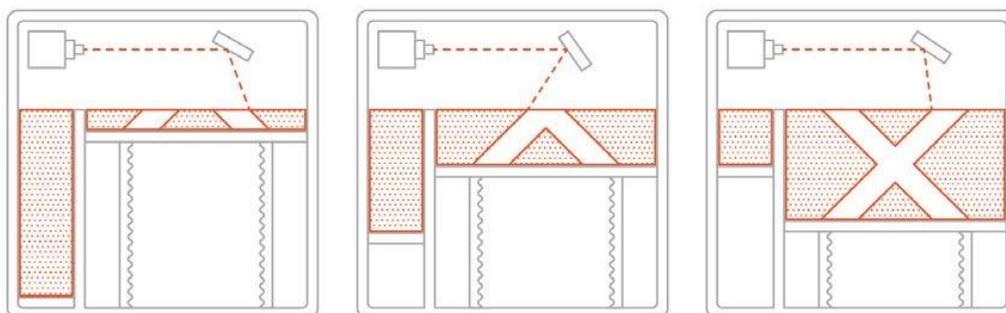


Fig. 7. Mecanismo de reposición de polvo de la tecnología PBF.

1.1.1.2.1. SLS (Selective Laser Sintering)

Dicha técnica utiliza como haz un láser de CO₂, lo que permite que el láser emita energía infrarroja para sinterizar el polvo polimérico plano a plano (Fig. 8).

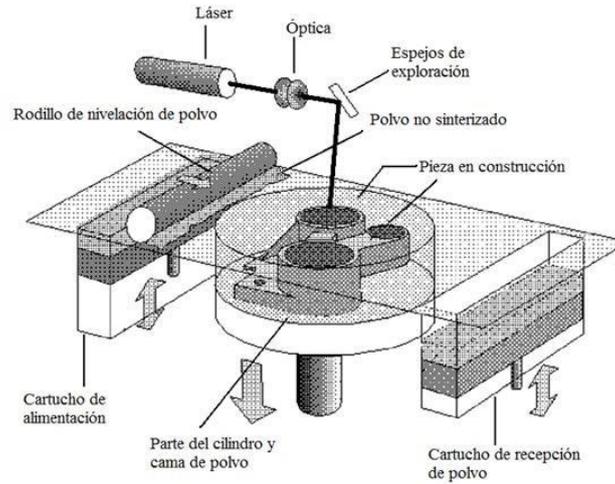


Fig. 8. Esquema del proceso SLS.

1.1.1.2.2. MJF (Multi Jet Fusion)

De igual forma que la técnica SLS, en la MJF se utiliza un lecho de partículas de polvo que se repone capa a capa según se va formando la pieza. En la Fig. 9 se puede observar un esquema del proceso.

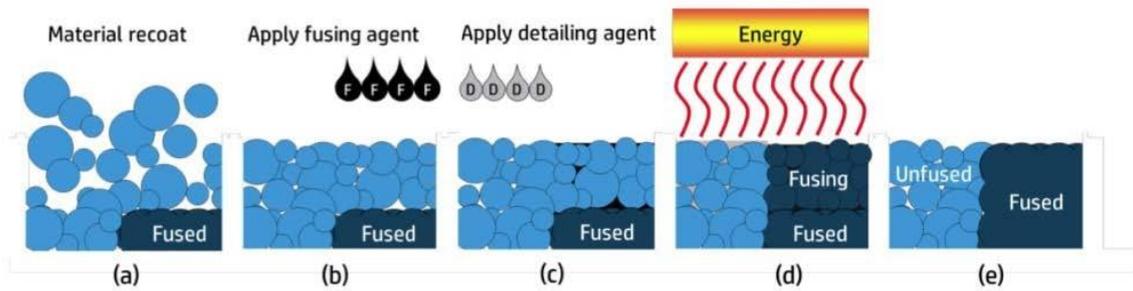


Fig. 9. Fases del proceso MJF.

1.1.1.3. Material Jetting

En este proceso, el material fotosensible se aplica en forma de gotas a través de una o varias boquillas de pequeño diámetro, similar al funcionamiento de una impresora 2D común de inyección de tinta para papel, pero se aplica capa a capa sobre una plataforma hasta obtener un objeto 3D y se endurece con luz UV (Fig. 10).

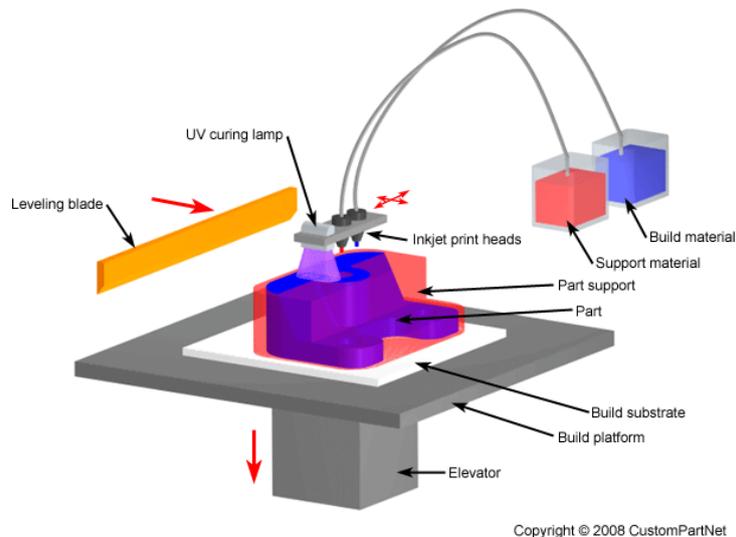


Fig. 10. Esquema del proceso material Jetting.

A continuación, se describen las fases de su funcionamiento:

1. Se aumenta la temperatura de la resina líquida (normalmente resinas acrílicas) alrededor de 60°C para aumentar la fluidez de la misma. La temperatura de trabajo es baja y ello permite que el material solidifique rápido. El material de soporte se puede diluir en agua una vez terminada la pieza.
2. Se imprime el o los materiales pieza/soporte sobre la plataforma, formando el plano correspondiente de la pieza final.
3. El foco de rayos ultravioleta endurece las resinas fotosensibles. A diferencia del SLA, como las capas son más finas, no necesita de un post-curado de la resina.
4. La plataforma se desplaza en el eje Z, siendo el espesor de capa dicho desplazamiento. Una vez finaliza el ciclo, se repiten estos pasos hasta que se completa la pieza (Figura 12).

1.1.1.4. Material Extrusion

La tecnología de impresión de piezas en 3D más conocida es la que se conoce como *Fusion Deposition Modeling (FDM)*, marca registrada por Stratasys Inc., o también conocida como *Fused Filament Fabrication (FFF)*.

La tecnología FDM representada en la Fig. 11, consiste en utilizar un filamento termoplástico suministrado por un carrete o bobina que se funde durante el paso por un cabezal calefactado hasta el punto de fusión. El material fundido es depositado en la superficie de trabajo mediante una boquilla extrusora o capilar de extrusión que se desplaza en los ejes X e Y. La plataforma, que se desplaza en Z, desciende un nivel cada vez que se aplica una capa, hasta finalizar la pieza. Dicha capa puede tener un espesor entre 50 y 400 micras. La calidad final de las piezas va a depender directamente de dicho espesor de capa.

La técnica de FDM es compatible con diferentes termoplásticos como el ABS, PC, PLA, Nylon, materiales reforzados con fibra o materiales con cargas.

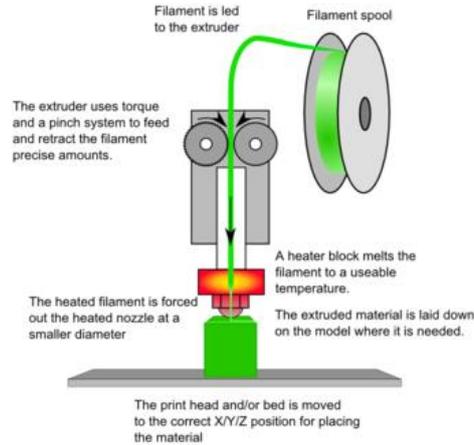


Fig. 11. Esquema del proceso FDM.

1.1.2. Materiales usados en Impresión 3D

Los polímeros termoplásticos son la principal materia prima de las impresoras 3D debido principalmente a la demanda en producción de piezas de bajo costo y la creciente necesidad de creación de prototipos rápidos. Otros materiales incluyen resinas, metales y cera (Fig. 12). Los materiales plásticos en general son los más fáciles de usar debido a sus bajas temperaturas de fusión y a su estabilidad térmica [8].

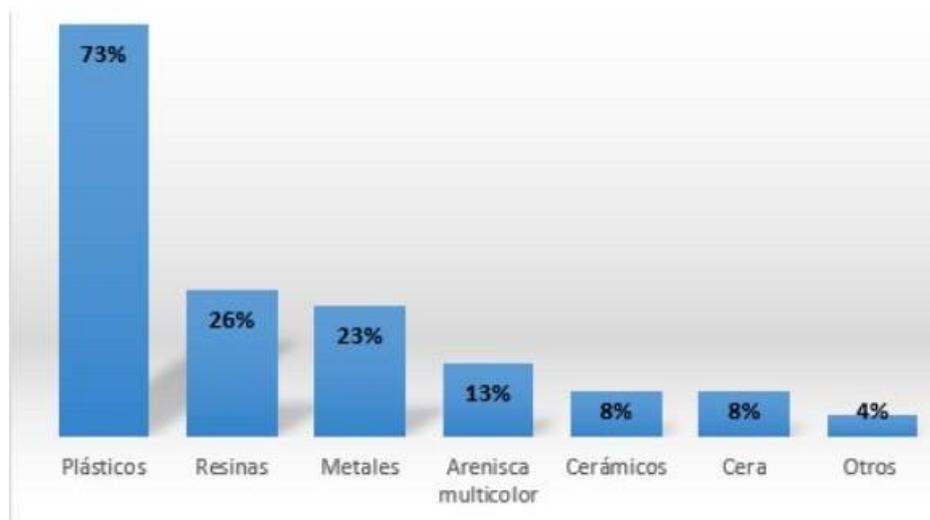


Fig. 12. Materiales más usados en impresión 3D.

En la impresión 3D FDM, el Ácido Poliláctico (PLA) y el Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS) han sido históricamente los dos materiales más utilizados.

En la Fig. 13 se puede observar los principales materiales usados en las diferentes técnicas de AM. En la técnica FDM, incluida en el proceso de extrusión se puede observar que se utilizan, además de los termoplásticos convencionales, materiales de origen Bio [9].

PROCESS	MATERIALS	FOSSIL BASED	BIO-BASED
EXTRUSION	Polymers (thermoplastics)	ABS, ABSi, ABS-M30, ABS-M30i, ABS-plus, ABS-ESD7, PC, PC-ISO, PA, PPSF/PPSU, ULTEM-9085	PLA, PLLA, PLGA, TPC, TPS, PA-11
DIRECT ENERGY DEPOSITION	Metals		
SOLIDIFICATION OF POWDER	Metals, ceramics, polymers (thermoplastics)	PC, PS, PMMA, PA-12, HDPE, POM, PCL, PEEK, HIPS, SAN	PA-11, PLA, PLGA, PHBV
PHOTOPOLYMERIZATION	Photo-polymers (photocurable resins)	Epoxy/Acryl	
SHEET LAMINATION	Hybrids; paper, metal, ceramics		

Fig. 13. Principales materiales y técnica de AM en la que se utilizan.

La elección de un material a la hora de imprimir una pieza recae sobre todo en el usuario y depende de que uso final se le vaya a dar al modelo, lo que regirá las propiedades finales que deberá presentar dicha pieza. Según estas propiedades finales, se elegirá el proceso de impresión más óptimo en el que dicho material elegido deberá cumplir con unos requisitos de procesabilidad [4]:

- Facilidad de impresión: Tiene en cuenta adhesión al lecho, velocidad máxima de impresión, frecuencia de impresiones fallidas, precisión de flujo, facilidad de alimentación en la impresora, etc.
- Calidad visual: Calidad visual del objeto terminado.
- Resistencia máxima a tracción
- Elongación a la rotura: Longitud máxima que ha llegado a estirarse el objeto antes de romperse.
- Resistencia a impacto: Energía necesaria para romper un objeto con un impacto repentino.
- Adherencia de la capa (isotropía): Mide como es de buena la adhesión entre diferentes capas de material. Está relacionado con "isotropía" (uniformidad en todas las direcciones); cuanto mejor sea la adhesión de la capa, más isotrópico será el objeto.
- Resistencia térmica: Temperatura máxima que el objeto puede soportar antes de deformarse.

1.1.2.1. ABS

El ABS cuyo nombre se da a una familia de polímeros termoplásticos. Se trata de un polímero de ingeniería, ya que, su elaboración es más compleja que la de los plásticos comunes (polipropileno, polietileno...). El acrónimo proviene de los tres monómeros que son usados: acrilonitrilo, butadieno y estireno. A causa de estar constituido por estos tres monómeros se le denomina terpolímero (copolímero compuesto de tres bloques).

Los bloques de acrilonitrilo le proporcionan al polímero resistencia a los ataques químicos, estabilidad a las altas temperaturas y una buena rigidez y dureza.

Los bloques de butadieno, le proporcionan tenacidad a cualquier temperatura, ya que se trata de un elastómero. Esto lo convierte en un polímero capaz de resistir ambientes fríos, en los cuales otros plásticos se pueden volver quebradizos.

Generalmente, el ABS se usa en impresión 3D cuando se necesita mayor resistencia a la temperatura y mayor tenacidad que la que presenta el PLA.

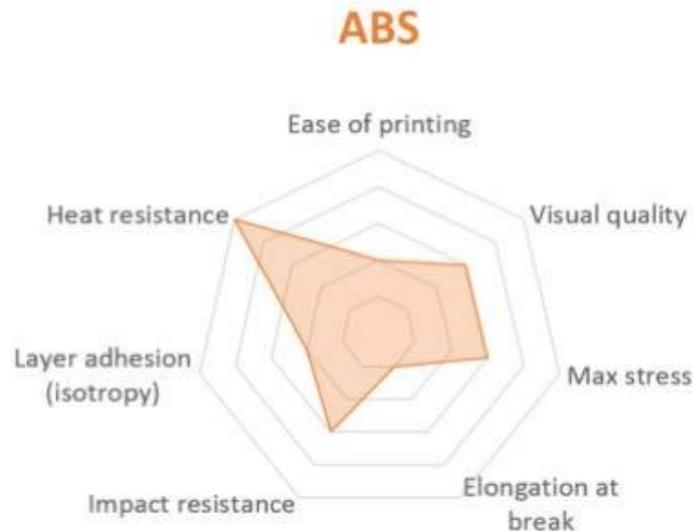


Fig. 14. Propiedades del ABS.

El ABS ha sido durante años el polímero más usado en la tecnología [10], ya que presenta un precio competitivo y presenta muy buenas propiedades mecánicas y térmicas, como se ha comentado anteriormente.

1.1.2.2. PET

El PET se caracteriza por tener una alta resistencia, transparencia y tenacidad. Este material se obtiene mediante una reacción química, entre el ácido tereftálico y el etilenglicol, denominada policondensación y pertenece al grupo de los poliésteres.

El PET es un polímero que está bien equilibrado en cuanto a las propiedades de elección para impresión en 3D y tiene pocos inconvenientes importantes, tal y como se puede observar en la Fig. 15 [4].

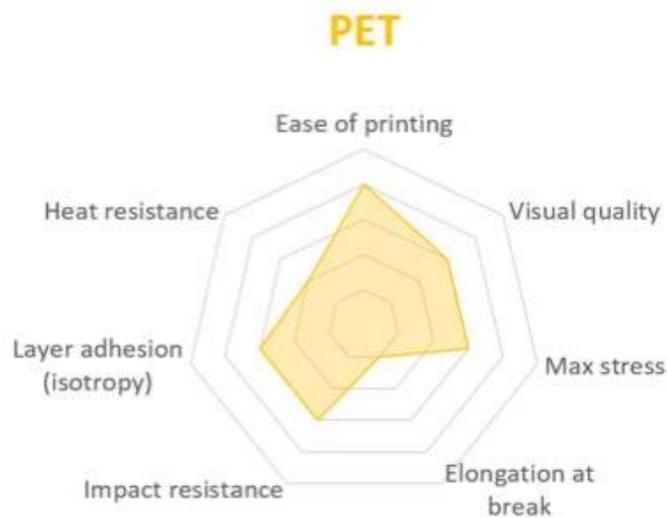


Fig. 15. Propiedades del PET.

1.1.2.3. PLA

El Ácido Poliláctico (PLA) es un polímero biodegradable que deriva del ácido láctico. Se trata de un polímero muy versátil, que se obtiene utilizando un 100% de recursos renovables, como son el maíz, la remolacha, el trigo y otros productos ricos en almidón.

El PLA es el polímero más fácil de imprimir y proporciona una buena calidad visual. Es muy rígido y resistente, pero a la vez muy frágil [4].

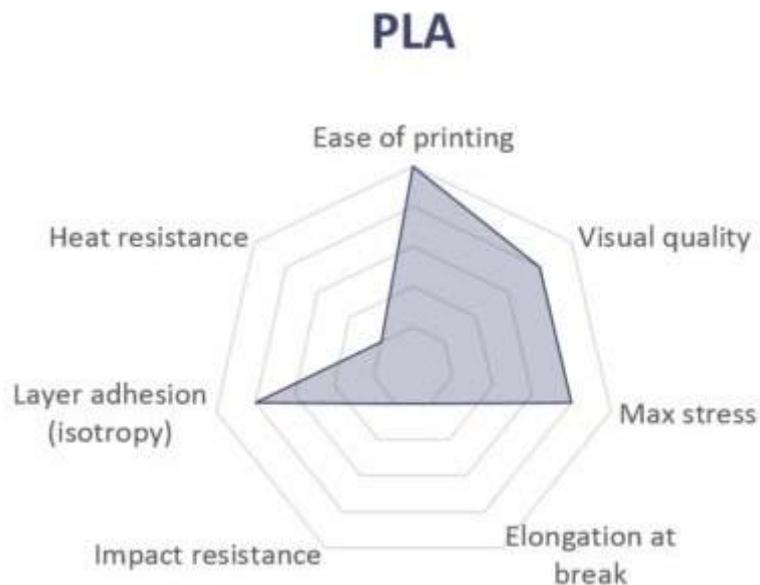


Fig. 16. Propiedades del PLA.

1.1.2.4. NYLON

El material conocido como Nylon, proviene del grupo de las Poliamidas (PA), cuyas propiedades se enumeran a continuación:

- Propiedades mecánicas buenas

- Gran resistencia a la abrasión
- Alta tenacidad
- Buen deslizamiento
- Presenta una densidad menor que el PLA y el ABS

El Nylon posee grandes propiedades mecánicas y, en especial, una gran resistencia al impacto, aunque se trate de un filamento flexible. Sin embargo, la adhesión entre capas no es del todo buena [4].

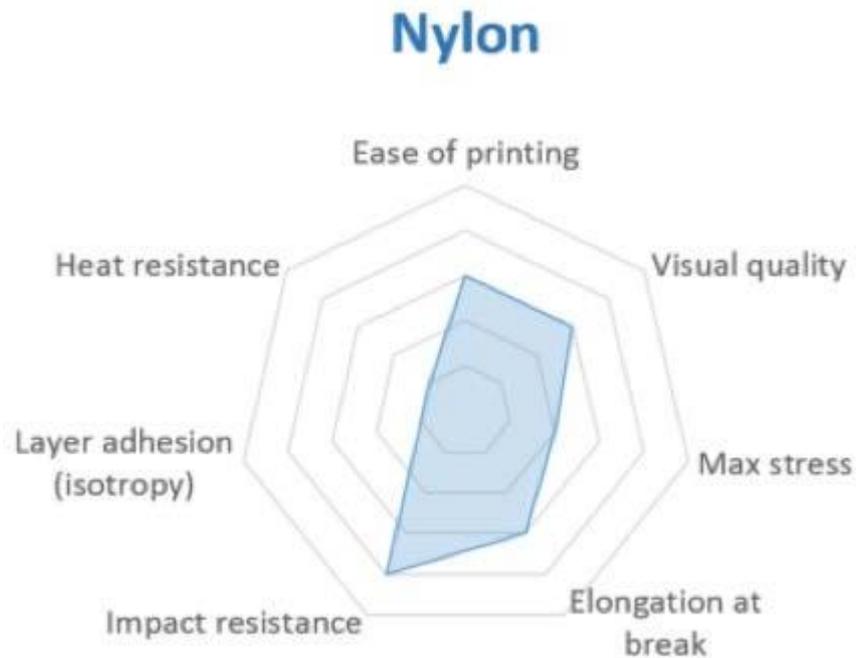


Fig. 17. Propiedades del Nylon.

1.1.2.5. TPU

El poliuretano es un polímero elastomérico lineal termoplástico. Se caracteriza por tener una alta resistencia al desgaste, a la abrasión, al desgarre, al ozono, al oxígeno y a las bajas temperaturas. La suma de todas estas propiedades lo convierten en un polímero de ingeniería.

El TPU se usa principalmente para aplicaciones flexibles, pero su alta resistencia al impacto lo hace interesante para otras aplicaciones [4].

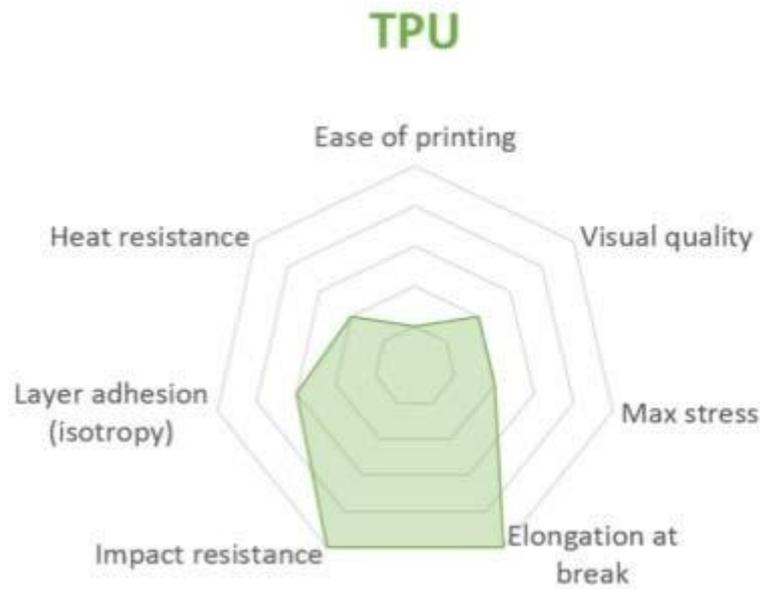


Fig. 18. Propiedades del TPU.

1.1.2.6. PC

El Policarbonato (PC) es un termoplástico con muy buenas propiedades en cuanto a resistencia al impacto, transparencia óptica y resistencia al calor, todo esto lo convierte en un material idóneo para su uso en la impresión 3D.

El PC es un material muy resistente, y puede ser una alternativa interesante al ABS ya que las propiedades son bastante similares [4].

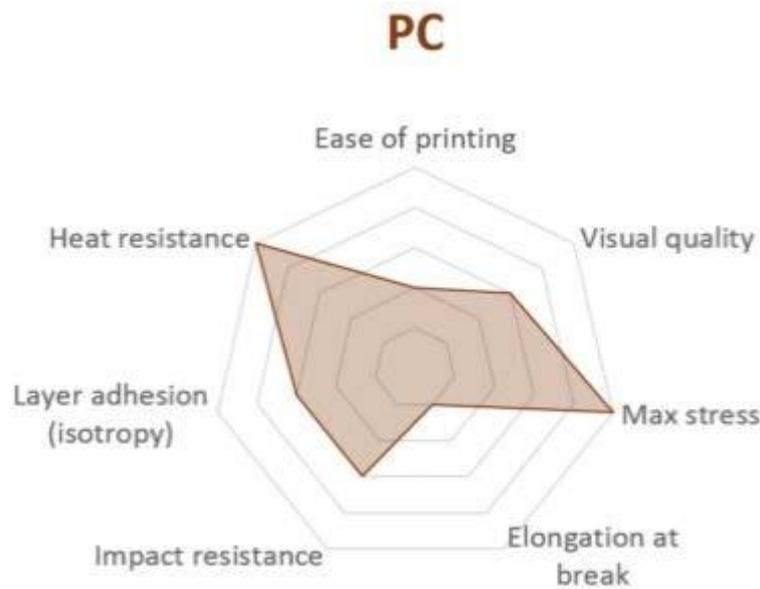


Fig. 19. Propiedades del PC.

1.1.2.7. PVA

El alcohol de polivinilo (PVOH o PVA) es un polímero sintético soluble en agua, de fórmula química general $(C_2H_4O)_n$.

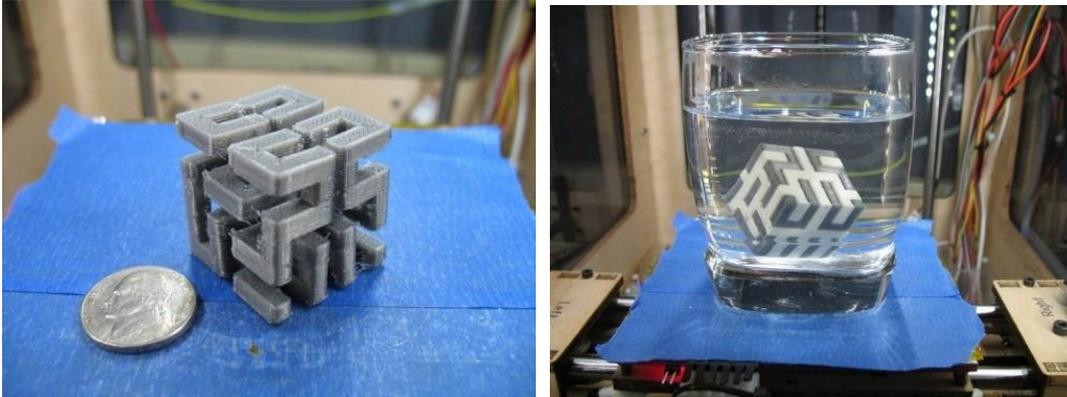


Fig. 20. Pieza realizada con PVA.

El PVA también puede ser usado con la tecnología FDM. Su uso no está muy extendido, pero es muy útil a la hora de fabricar soportes estructurales utilizando impresoras con varios extrusores, ya que sí se puede disolver si se introduce en agua (Fig. 20).

1.1.2.8. Otros polímeros

Anteriormente se han explicado las principales características de los materiales más empleados en impresión 3D, aunque existen otros polímeros, no tan comunes, que también son aptos para su uso en impresión 3D.

A continuación, se describirán las características principales de estos polímeros.

1.1.2.8.1. POLIPROPILENO

Es un termoplástico que reúne una serie de propiedades difíciles de encontrar en otros materiales como son:

- Una alta estabilidad térmica, permitiéndole trabajar durante mucho tiempo a temperaturas en el aire de 100 °C.
- También es resistente al agua hirviendo, pudiendo ser esterilizado a temperaturas de hasta 140°C sin que se produzca la deformación.

Algunos de los estudios utilizando este polímero, se han centrado en la incorporación de fibra de vidrio como refuerzo [11].

1.1.2.8.2. POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS)

El HIPS es utilizado principalmente en la fabricación de objetos mediante moldeo por inyección. Algunos ejemplos pueden ser impresoras, puertas e interiores de electrodomésticos, armazones de televisores, maquinillas de afeitar desechables, juguetes... Se le pueden añadir aditivos como productos ignífugos o colorantes, según la aplicación a la que se destine su uso.

Aunque también se ha introducido en la industria de la fabricación por impresión 3D, existen varios estudios en los que se ha usado este material [12,13]

1.1.3. Blends basados en Carbono para uso en funcionalización de polímeros

El estudio en lo referente a la aditivación de polímeros utilizados en impresión 3D, tales como el PLA, es bastante reciente. La nueva introducción de partículas basadas en el Carbono a la industria de los polímeros cuenta relativamente con pocos años de estudio. Además, el estudio de la integración de aditivos como el Grafeno y el *Carbon Black*, de los cuales se va a hablar a continuación, en polímeros se ha centrado en la mejora de propiedades de elastómeros y termoplásticos como el PP, el PE, el PMMA, entre otros, como se verá en la búsqueda bibliográfica más adelante.

El mayor número de artículos relacionados con el estudio de la incorporación de partículas como el Grafeno, el *Carbon Back* y derivados aparecen en el año 2017, empezándose a publicar los primeros artículos relevantes en el año 2007. Es por esto que un estudio de estas características puede aportar información relevante y novedosa a la industria de los polímeros y en concreto a la parte de impresión 3D.

Como se ha dicho anteriormente, este estudio se va a centrar en la introducción de varios aditivos basados en el Carbono en el PLA para poder estudiar las propiedades que estos blends aportan al polímero. Concretamente, se estudia la incorporación de este tipo de aditivos a los filamentos para la impresión 3D de este material.

Existen varios estudios, bastante recientes, en los que se analiza la introducción de aditivos como el Grafeno y el *Carbon Black* entre otros [14,15] en una matriz polimérica basada en PLA para la fabricación de filamentos para la impresión 3D. Estos estudios corroboran que la aditivación del PLA con estos aditivos pueden llegar a mejorar tanto las propiedades térmicas como la conductividad del polímero.

La principal pregunta es si el uso de este tipo de aditivos compromete las propiedades del polímero base, en este caso el PLA, y si perjudica el uso de este en el sistema de manufactura de impresión 3D. Estas propiedades se pueden ver afectadas por factores como el tamaño de la partícula de aditivo, la forma e incluso la dispersión de dichas partículas dentro de la propia matriz [16,17,18].

Además de la propiedad de las partículas de aditivo introducido, también existen estudios relacionados con la dispersión de dichas partículas dentro de la matriz polimérica y el efecto que esta disposición provoca en las propiedades del polímero base.

Una buena dispersión y homogeneidad en la mezcla de polímero y aditivo garantiza unas mejores propiedades del material resultante, además al tratarse de mezclas físicas y, en el caso del Grafeno, de partículas con formas planas e irregulares, pueden aparecer entrecaras o espacios vacíos entre el aditivo y la matriz, lo que puede conllevar roturas prematuras por fragilidad de la pieza [19,20].

A continuación, se van a describir, brevemente, las características principales de los aditivos basados en Grafeno y *Carbon Black* y las propiedades que estos pueden añadir a los polímeros termoplásticos.

1.1.3.1. Nanoplatelets de Grafeno, *GNP's*

El Grafeno es una estructura alotrópica del Carbono (hibridación sp^2) formada por una lámina de un átomo de Carbono de espesor en la que los átomos de Carbono están unidos conformando una estructura de panal de abeja.

Fue descubierto en 2004 por los investigadores A. Geim y K. Novoselov de la Universidad de Manchester, los cuales obtuvieron el Premio Nobel de Física por su descubrimiento en 2010.

Una de las aplicaciones potenciales del Grafeno es su incorporación en matrices poliméricas para la fabricación de nanocompuestos de Grafeno con propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas mejoradas.

1.1.3.1.1. Estructura

Existen diferentes tipologías o estructuras en las que se puede presentar el Grafeno [21]

- Grafeno: El Grafeno es un alótropo del Carbono (hibridación sp^2), cuya estructura está formada por una lámina de un átomo de Carbono de espesor en la que los átomos de Carbono están unidos conformando una estructura de panal de abeja.
- Grafeno multicapa - GMC (Multilayer graphene - MLG): Material de 2 dimensiones conformado por un número de capas de Grafeno que varía entre 2 - 10 capas.
- Grafeno de pocas capas (Few Layer Graphene - FLG): Es una subclasificación del Grafeno multicapa con un número más reducido de capas de Grafeno, entre 2 - 5 capas.
- Nanoláminas de grafito (Graphite nanoplates - GnPs, graphite nanoflakes or graphite nanosheets): Grafitos de 2 dimensiones con un espesor <100 nm.
- Grafito exfoliado: Es un grafito de 3 dimensiones. Esta definición se solapa o superpone con otras definiciones ya que ésta hace referencia al método de fabricación más que a la estructura de la partícula.
- Nanolámina de Grafeno (Graphene nanosheet): Es un Grafeno adherido a otra superficie y cuyas dimensiones del plano x-y es inferior a 100 nm.
- Microlámina de Grafeno (Graphene microsheet): Es un Grafeno adherido a otra superficie y cuyas dimensiones del plano x-y tiene unas dimensiones entre 100 nm - 100 μ m.
- Óxido de Grafeno (Graphene oxide - GO): Grafeno químicamente modificado preparado por oxidación y exfoliación, resultando en un alto contenido de oxígeno. C/O ratios entre 3 y 2.
- Óxido de grafito (Graphite oxide - GO): Grafito oxidado mediante procesos que funcionalizan los planos basales e incrementan la distancia entre láminas. Este óxido de grafito puede ser exfoliado para obtener óxido de Grafeno.
- Óxido de Grafeno reducido (rGO): Óxido de Grafeno que ha sido reducido por métodos químicos, térmicos, fotoquímicos, fototérmicos o métodos microbiológicos para reducir el contenido en oxígeno.

En concreto, en este estudio, como se ha dicho durante el desarrollo de estos antecedentes, se va a hacer uso de los *GNP's*.

1.1.3.1.2. Mejora de propiedades

Se pueden definir tres propiedades clave de las nanopartículas de Grafeno que tendrán un gran impacto en las propiedades finales del material polimérico aditivado. Estas propiedades son [22]:

- Diámetro medio (tamaño del plano x-y).

El diámetro medio de una partícula de Grafeno se define como la media estadística del tamaño del plano XY proyectado y medido con técnicas de microscopía, tales como microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica.

El diámetro medio juega un papel muy importante en las propiedades del nanocompuesto. Tras la revisión bibliográfica se observan las siguientes tendencias:

- Diámetros pequeños producirán un efecto positivo en la mejora de las propiedades mecánicas.
- El límite de tamaño para considerar un diámetro de partícula pequeño se encuentra entre 100nm y 0.1 μ m.
- Los diámetros intermedios muestran un comportamiento balanceado entre buenas propiedades eléctricas y mecánicas [23].

- Espesor medio (número de capas o Z).

Se ha demostrado que las propiedades eléctricas del Grafeno multicapa se ven influenciadas en gran medida por el número de capas, mejorando las propiedades eléctricas de los nanocompuestos cuanto menor es el número de capas [24].

Teóricamente, una lámina de Grafeno tiene un espesor de 0.34 nm. Tomando este valor como referencia, se podría averiguar el número de capas de Grafeno midiendo el espesor con técnicas de microscopía.

- Número de defectos

Resulta muy difícil sintetizar una estructura hexagonal perfecta por el proceso de síntesis en sí mismo. Estos defectos se pueden clasificar en:

- Defectos en la estructura del átomo de Carbono: Se produce cuando el Grafeno se obtiene por la oxidación y reducción química del grafito. La introducción de oxígeno hace que el Carbono participe en enlaces sencillos (hibridación sp³), reduciendo sus propiedades eléctricas.
- Formación de arrugas: Se producen cuando se aplican tratamientos térmicos a temperaturas por debajo de 2000°C en el proceso de reducción. Este defecto se puede solucionar si se aplica una temperatura superior a 2000°C.

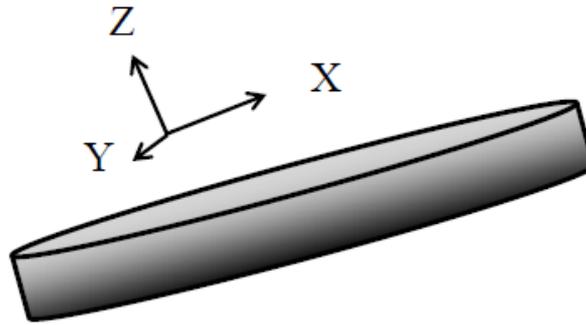


Fig. 21. Esquema de una lámina de Grafeno.

Debido a estas propiedades, el Grafeno ha sido elegido en numerosas ocasiones como aditivo de matrices poliméricas, con el fin de mejorar sus propiedades, ya que este tipo de compuestos cuenta con unas extraordinarias propiedades térmicas eléctricas y mecánicas.

Se han llevado a cabo diferentes estudios con diferentes polímeros, sobre todo elastómeros. Además, en varios estudios utilizando polímeros como el PMMA [25] Y EL PC [26] en los que se demuestra que la introducción de Grafeno al polímero mejora considerablemente el módulo elástico.

Además de las mejoras mecánicas, también cabe destacar las mejoras en propiedades térmicas y eléctricas, se han llevado a cabo varios estudios en que se demuestra que el Grafeno mejora la conductividad térmica en varios polímeros, como es el PP [27] Y el PE [28].

Por último, en cuanto a las propiedades eléctricas, se ha demostrado en estudios recientes, también usando PP y PE [29] como en el caso anterior que, utilizando una concentración de un 25% y mediante la técnica de extrusión por fundido, se apreciaba una conductividad eléctrica de los polímeros aditivados entorno a los 10^{-3} S/cm.

Todas estas propiedades, como se ha estudiado recientemente, están fuertemente ligadas a la dispersión y al porcentaje de partículas de aditivo que se añadan a la mezcla con el polímero base [30]

1.1.3.2. Carbon Black

Al igual que ocurre con el Grafeno, el *Carbon Black* (CB), es un compuesto que proviene del Carbono. En el caso de este proyecto, se va a hacer uso de una mezcla de partículas de Carbono y nanotubos de Carbono. Esta mezcla, confiere al material propiedades mejoradas, sobre todo gracias a la incorporación de nanotubos a la mezcla, ya que se ha demostrado que su estructura favorece a la interacción del propio aditivo con el polímero [31].

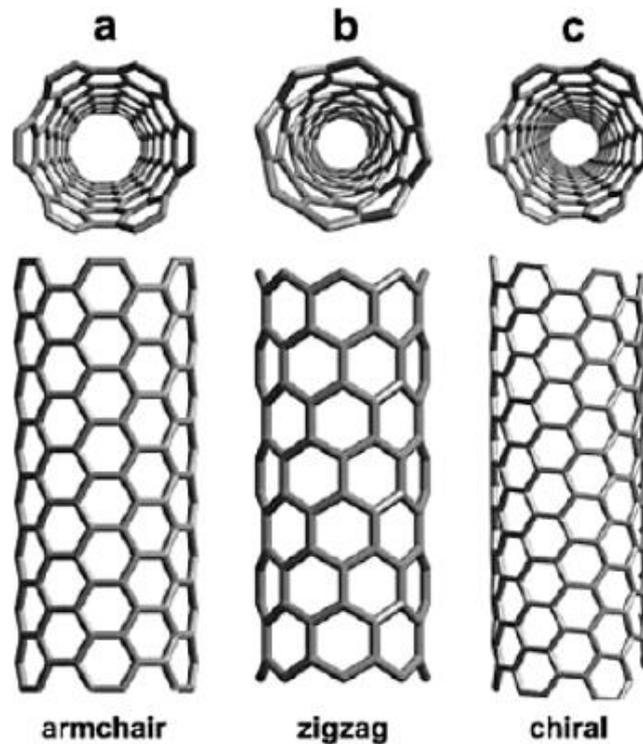


Fig. 22. Tipología de nanotubos de Carbono.

1.1.3.2.1. Mejora de propiedades

La funcionalización de polímeros con nanopartículas carbonosas, en la mayoría de los casos, lleva asociado un intento de mejora de las propiedades de los mismos. Sobre todo, a medida que se ha ido estudiando este tipo de funcionalización, se ha intentado buscar la manera de dotar a los polímeros de mejores propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas. El uso de aditivos como el CB favorece la mejora de estas propiedades, ya que intrínsecamente estos compuestos se caracterizan por tener una buena interacción con la matriz, además de presentar muy buenas características técnicas. Es por esto que, como se ha dicho anteriormente, su uso está en auge [32].

Para poder crear un polímero que realmente obtenga propiedades mejoradas mediante la introducción de estos aditivos se han de tener en cuenta una serie de parámetros en lo que se refiere al tipo de mezcla entre matriz polimérica y aditivo y a la homogeneidad de la misma.

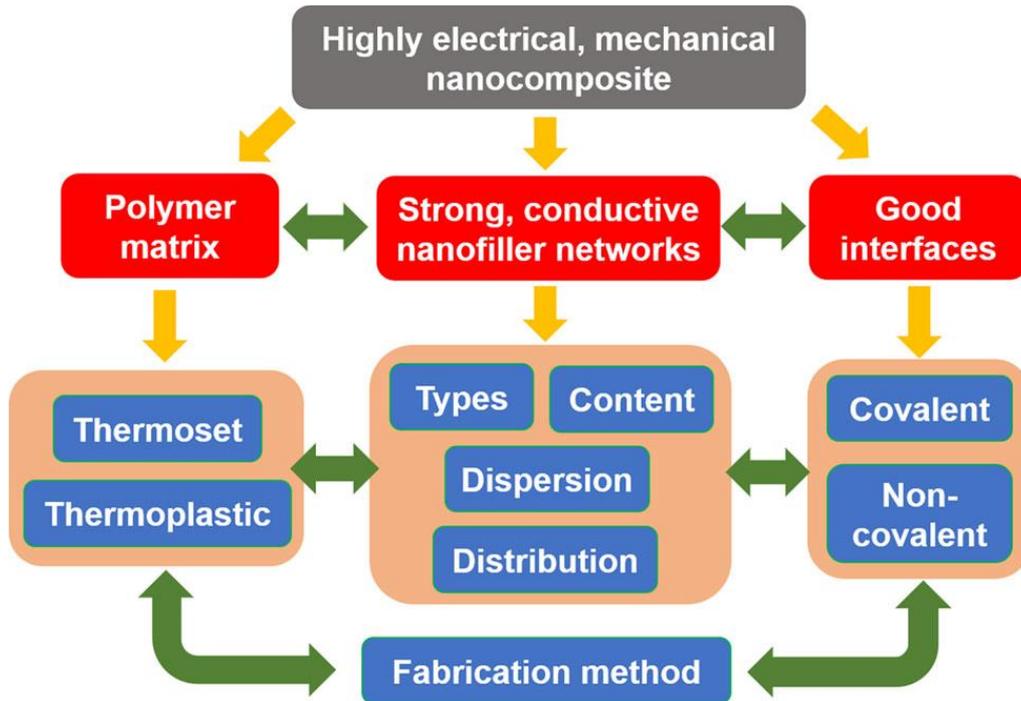


Fig. 23. Esquema del proceso de aditivación de un nanocomposite.

La mayoría de estudios relacionados con la mejora de propiedades de los polímeros al añadir este tipo de aditivos centran su éxito en la forma en la que las partículas de aditivo se encuentran dentro de la mezcla, ya que si no existe una interacción directa entre las partículas de aditivo, difícilmente se va a poder observar una mejora de propiedades. Es por esto que el método de fabricación elegido para crear el material aditivado es clave en la obtención de polímeros con propiedades mejoradas.

Para mejorar propiedades como las mecánicas, se tiene que tener en cuenta los aspectos de interacción de partículas mencionados anteriormente. Así, si se observa la Fig. 24 se puede ver cómo se pueden llegar a orientar las partículas, en este caso los nanotubos presentes en el *Carbon Black* [31].

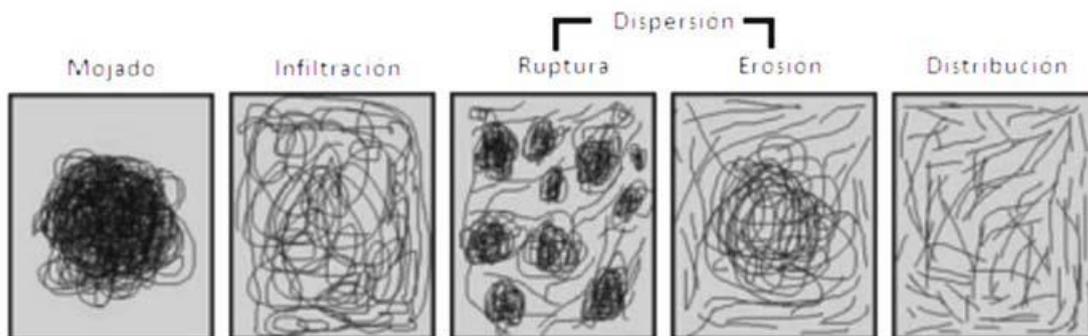


Fig. 24. Diferente dispersión de los nanotubos en la matriz termoplástica.

Además de las propiedades mecánicas, como se ha comentado, se puede llegar a mejorar las propiedades eléctricas del polímero. Se han llevado a cabo diferentes estudios que corroboran que la interacción de las partículas de aditivo es clave en las mejoras de estas propiedades [33].

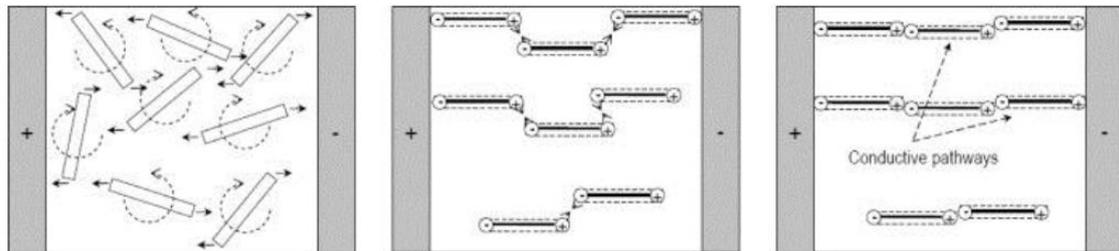


Fig. 25. Interacción de los nanotubos dentro de la matriz.

Una buena interacción entre partículas, como se lleva diciendo durante esta revisión bibliográfica, es necesaria para la mejora de las propiedades. Además, hay que tener en cuenta que, al estar utilizando una matriz polimérica, es decir, un material que presenta fluencia, se debe tener en cuenta que las partículas de su interior también fluirán junto a la matriz. Esta fluencia puede causar variaciones en las propiedades del material final. Tal y como se ha demostrado en estudios recientes en los que se caracteriza la conductividad de un polímero reforzado con nanotubos de Carbono a medida que se le aplica una carga externa, lo produce reordenaciones de las nanoparticulas en el interior del material [34].

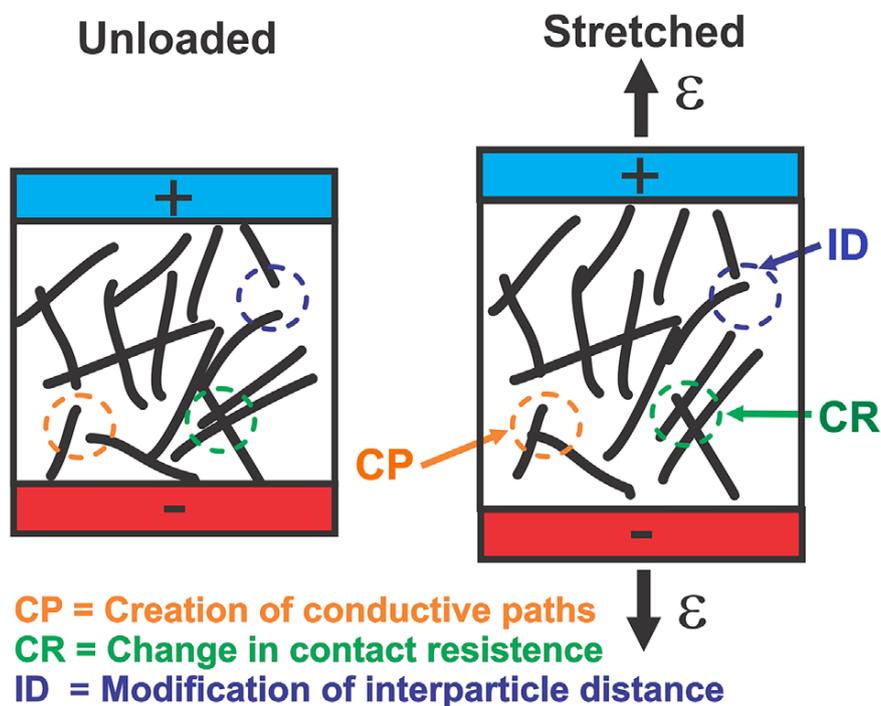


Fig. 26. Efecto de la aplicación de una carga sobre la interacción de las partículas de aditivo en la matriz polimérica.

1.2. Objetivos

El objetivo principal de este proyecto, es el de comprobar los efectos de la aditivación del PLA con diferentes partículas de base carbonosa y estudiar sus efectos, tanto negativos como positivos, en las propiedades del polímero.

Además, se pretende utilizar los materiales resultantes de las mezclas para el desarrollo de filamentos que se utilizarán en la impresión de las diferentes probetas destinadas a su uso en los diferentes ensayos de caracterización.

También se realizarán caracterizaciones a probetas fabricadas mediante el método de inyección y se compararán los resultados obtenidos con el de las probetas impresas, para comprobar las diferencias que se obtienen mediante el uso de diferentes métodos de fabricación de piezas termoplásticas.

En concreto, en este estudio se van a utilizar los siguientes materiales:

- PLA Igneo 3D850 de NatureWorks
- *Graphene Nanoplatelets / Graphene Nanopowder (95+%, Thickness 2-8nm, 3-6 layers)*
- *Super Conductive Carbon Black Nanopowder and Carbon Nanotube Mixed*

Se incluirán las características de cada uno de ellos en el siguiente apartado.

2. Desarrollo experimental

2.1. Materiales utilizados

En este apartado se van a enumerar y nombrar las diferentes mezclas que se han realizado utilizando diferentes proporciones de polímero y aditivo.

A continuación, se presenta una tabla en la que aparecen cada uno de los materiales que se van a llevar a cabo y en la que se nombra a cada uno de ellos, además de indicar los porcentajes utilizados, de polímero base y aditivo, en cada una de las mezclas.

Tabla 1 Referencias de los materiales empleados

	MATERIAL	PLA 3D850 (%)	NPT' de Grafeno (%)	Carbon Black (%)
INYECTADAS	INYPLA	100	0	0
	INYPLA5GRAF	95	5	0
	INYPLA10GRAF	90	10	0
	INYPLA5CB	95	0	5
	INYPLA10CB	90	0	10
3D	3DPLA	100	0	0
	3DPLA5GRAF	95	5	0
	3DPLA10GRAF	90	10	0
	3DPLA5CB	95	0	5
	3DPLA10CB	90	0	10

Durante la redacción del estudio, se van a utilizar como referencia a las diferentes muestras de los materiales caracterizados los nombres que aparecen en la Tabla 1.

En cuanto a los materiales utilizados en el estudio, a continuación, se van a enumerar junto a sus propiedades y proveniencia.

2.1.1. PLA Ingeo 3D850

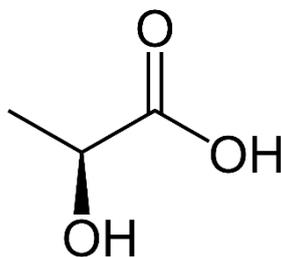


Fig. 27. Estructura del Ácido Poliláctico

Se trata de un grado de PLA específico para la impresión 3D, ya que cuenta con una alta resistencia y un grado de cristalinidad bajo, lo que mejora su rendimiento y su procesabilidad en los procesos de impresión. Este polímero ha sido suministrado por la empresa NatureWorks (Minnetonka, USA) en formato de granza.

A continuación, se añade una tabla con las propiedades técnicas del polímero.



Fig. 28. Logo de la empresa suministradora de PLA y detalle de la granza de PLA 3D850

Tabla 2 Propiedades del PLA33D850

Typical Material Properties		
Physical Properties	Ingeo Resin	ASTM Method
Specific Gravity, g/cc	1.24	D792
MFR, g/10 min(2)	7-9	D1238
Relative Viscosity(3)	4.0	D5225
Peak Melt Temperature, °C	165-180	D3418
Glass Transition Temperature, °C	55-60	D3418
Mechanical Properties (crystalline)		
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	7,440 (51)	D638
Tensile Elongation, %	3.31	D638
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	2.21 (118)	D256
Tensile Strength, psi (MPa)	7,290 (50)	D638
Tensile Modulus, psi (MPa)	335,790 (2315)	D638
Heat Distortion Temperature (°C) 66 psi (0.45 MPa)	80-90	E2092

2.1.2. Nanoplatelets de Grafeno (GNP's)

Uno de los aditivos del estudio son las Nanoplatelets de Grafeno o GNP's. Se trata de placas de tamaño nanométrico de Grafeno suministradas por la empresa US Resarch Nanomaterials (Houston, USA) en forma de polvo. A continuación, se detallan las características del material.

2. Desarrollo experimental

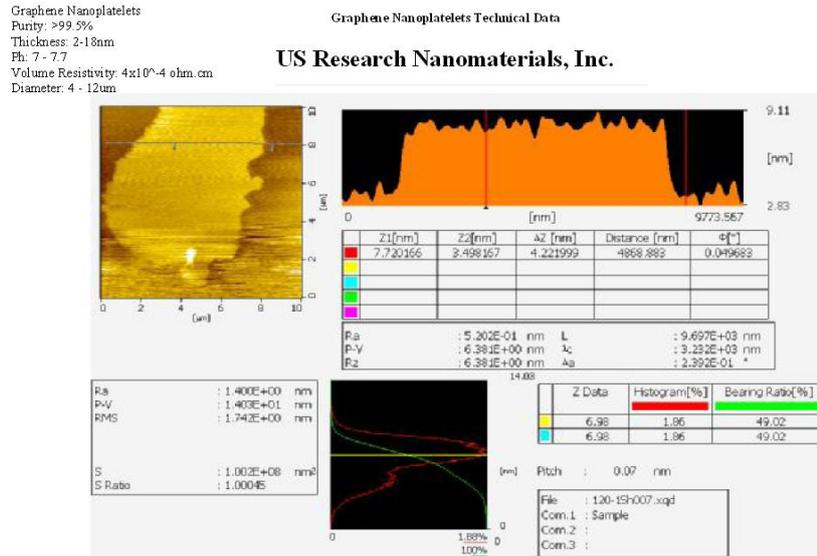


Fig. 29. Características de los Nanoplatelets de Grafeno utilizados en el estudio.

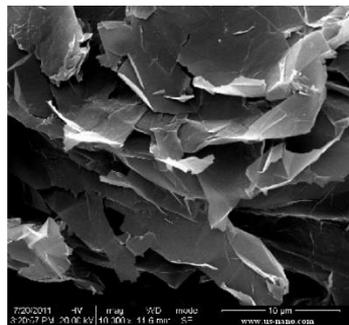


Fig. 30. Imagen FESEM de los GNP's suministrados por US Research Nanomaterials.

2.1.3. Carbon Black

En cuanto al aditivo *Carbon Black*, se trata de un material suministrado, también, por la empresa US Research Nanomaterials Inc (Houston, USA) en forma de polvo. En este caso, se trata de una mezcla de partículas de Carbono superconductor y nanotubos de Carbono. Sus propiedades se detallan a continuación. Estas han sido facilitadas por la propia empresa suministradora.

Highly Specialized Super Conductive Product

- *Super Conductive Carbon Black Nanopowder and Carbon Nanotube Mixed Carbon Nanotube: High Purity >97.5%; Outside diameter (D50): 30-100 nm; Length: 5-30 um; SSA: > 100 m²/g*
- *Highly Conductive Carbon Black Nanopowder APS: 5nm-100nm*
- *Appearance: Black Powder*
- *PH Value: 8-10*
- *Tap density: 0.15 g/cm³*
- *Adsorption value: >580 ml/100g*
- *Volumeresistivity: 2~5 x 10⁻⁴ Ω·cm*

2. Desarrollo experimental

Tabla 3 Composición del Carbon Black suministrado para el estudio.

Moisture	Ash	C	Ni	Mg	Fe	PH
0.2%	0.2%	98%	0.3-0.8%	75ppm	80ppm	8-10

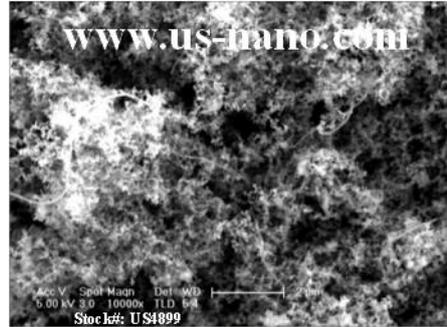


Fig. 31. Imagen FESEM de las partículas de Carbon Black utilizadas en el estudio.

2.2. Compounding y preparación de las muestras

Para la preparación de las distintas mezclas se ha utilizado la planta piloto de compounding de que dispone el Instituto Tecnológico Textil AITEX, la cual permite la aditivación de nanomateriales a polímeros termoplásticos y que principalmente comprende los siguientes equipamientos:

- Alimentación de polímero y nanopartículas
- Extrusión del polímero aditivado
- Enfriamiento del fundido
- Sistema de peletizado y corte

Podemos observar las diferentes partes del equipo en el esquema de la Fig. 32.

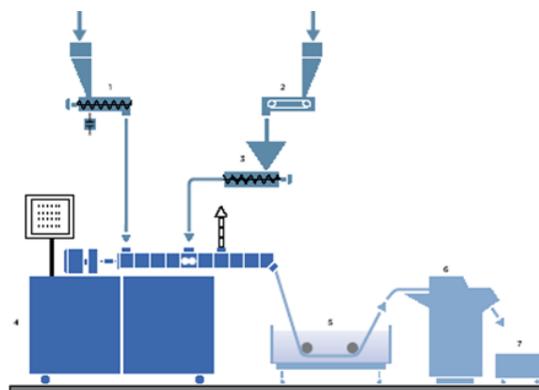


Fig. 32. Esquema del equipo para compounding.

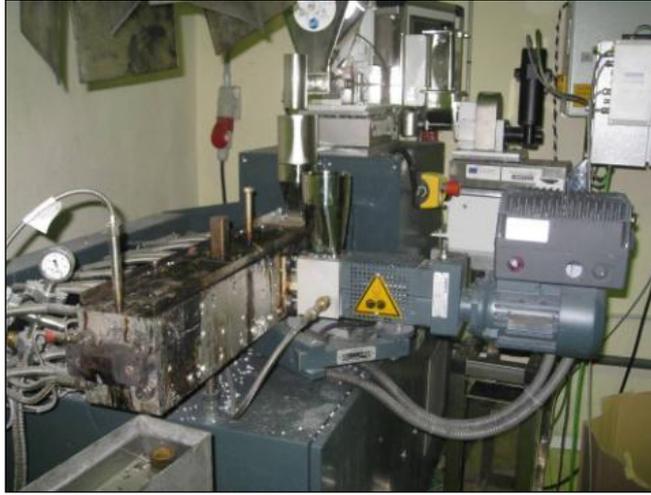


Fig. 33. Planta piloto de compounding.

A continuación, se detallan las especificaciones técnicas de cada uno de los equipos empleados en el desarrollo de las diferentes mezclas.

2.2.1. Sistemas de alimentación

La alimentación de las nanopartículas y el material polimérico se lleva a cabo por medio de dos dosificadores gravimétricos de pérdida de peso.



Fig. 34. Dosificador gravimétrico.

La planta piloto cuenta con varios de estos dosificadores y se utilizan según la apariencia en la que se facilita el material. Por lo que cabe la posibilidad de utilizar materiales en forma de granza, polvo o líquidos.

A continuación, se detallan las características técnicas de cada uno de estos dosificadores.

- **Dosificador gravimétrico de granza**

2. Desarrollo experimental

Modelo: Brabender Loss-in-Weight Feeder. Type DDW-MD2-DS28-100.

Fabricante: Brabender Technologies KG.

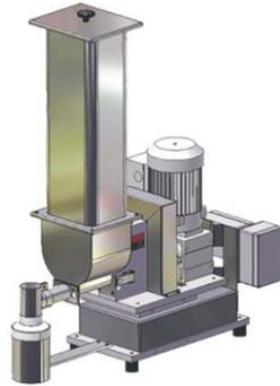


Fig. 35. Dosificador para granza.

Tabla 4 Dosificador para granza

Parámetro/Unidad		Valor
Rango de alimentación (Kg/h)		3 - 30
Número de husillos		1
Tipo de husillo		Espiral
Volumen tolva (dm ³)	Tolva rectangular	10
	Tolva cónica	20

- **Dosificador gravimétrico de granza/polvo**

Modelo: Brabender Loss-in-Weight Feeder. Type DDW-MD2-DDSR 20-5.

Fabricante: Brabender Technologies KG.

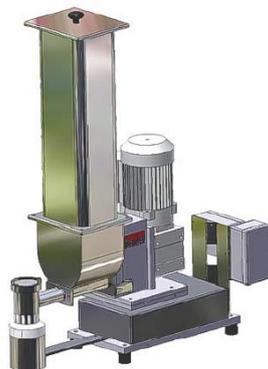


Fig. 36. Dosificador para granza/polvo.

2. Desarrollo experimental

Tabla 5 Características técnicas del dosificador para granza/polvo

Parámetro/Unidad		Valor
Rango de alimentación (Kg/h)		0,1 - 0,5
Número de husillos		2
Tipo husillo		Cóncavo
Volumen (dm ³)	Tolva rectangular	5

- **Dosificador gravimétrico de nanopartículas**

Modelo: Loss-in-Weight Scale Type DDW-MD1-MT-1 with Brabender MiniTwin Feeder.

Fabricante: Brabender Technologies KG.

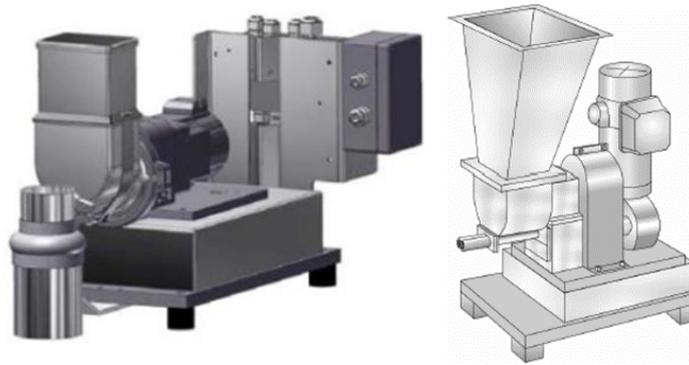


Fig. 37. Dosificador para nanopartículas.

Tabla 6 Características técnicas del dosificador para nanopartículas

Parámetro/Unidad		Valor
Rango de alimentación (g/h)		60-250
Número de husillos		2
Tipo de husillo		Cóncavo
Volumen tolva (dm ³)	Tolva rectangular	1

2.2.2. Sistema de extrusión

Seguidamente, se presentan las características de la extrusora de doble husillo co-rotante de que dispone AITEX, y que ha sido utilizada durante las pruebas de mezclado de las diferentes diluciones de PLA con cada uno de los aditivos empleados en este estudio (*Carbon Black* y *GNP's*). Se trata de una extrusora Coperion modelo ZSK 18 MEGA lab.

2. Desarrollo experimental



Fig. 38. Extrusora de doble husillo co-rotante ZSK 18 MEGALab.

A continuación, se describen los diferentes módulos que componen el sistema de extrusión ZSK 18 MEGALab:

2.2.3. Motor

La unidad principal está formada por cuatro motores de corriente alterna conectados al eje principal. Estos cuatro motores se controlan por medio de un inversor de frecuencia común. El equipo cuenta con una caja de cambios encargada de reducir la velocidad del eje de los tornillos y distribuir el par de torsión entre los dos ejes de salida. Como método de seguridad incluye un embrague instalado entre la caja de cambios y la unidad principal.

Tabla 7 Especificaciones técnicas del motor de la extrusora ZSK 18 MEGALab

Energía máx. de las marchas reductoras (siendo la velocidad de tornillo 1200rpm)	9,5 kW
Tolerancia de salida del par torsor 0 - 1200 rpm	38 Nm
Capacidad del depósito de aceite dispersante	1 litro
Nivel de ruido a 1 metro de distancia (DIN 45635)	68 + 2 dB(A)

2.2.4. Módulo de procesamiento

En cuanto a la zona de procesamiento, se puede configurar a la medida de las necesidades específicas del proceso, ya que los tornillos están compuestos por bloques modulares intercambiables. Cada bloque proporciona unas propiedades específicas a los tornillos, esto permite la construcción de tornillos que proporcionan, al polímero, tratamientos más o menos agresivos, lo que se traduce en la aplicación de una mayor o menor fuerza de cizalla.

2. Desarrollo experimental



Fig. 39. Detalle de los barriles que componen el cuerpo de la extrusora.

En la Fig. 40 se muestran los diferentes elementos empleados en el diseño de un husillo. Algunos de estos elementos son específicos para fundir el polímero (*kneading elements*) mientras que otros son los encargados del transporte del material a lo largo de la extrusora (*conveying element*). Con fin de que se aumente el tiempo de residencia del polímero en la extrusora se emplean elementos de filete inverso, denominados *reversed flight element*. Este tipo de elementos se utilizan en aquellos casos donde, por diferentes causas, es necesario que el polímero permanezca en la extrusora un mayor tiempo.

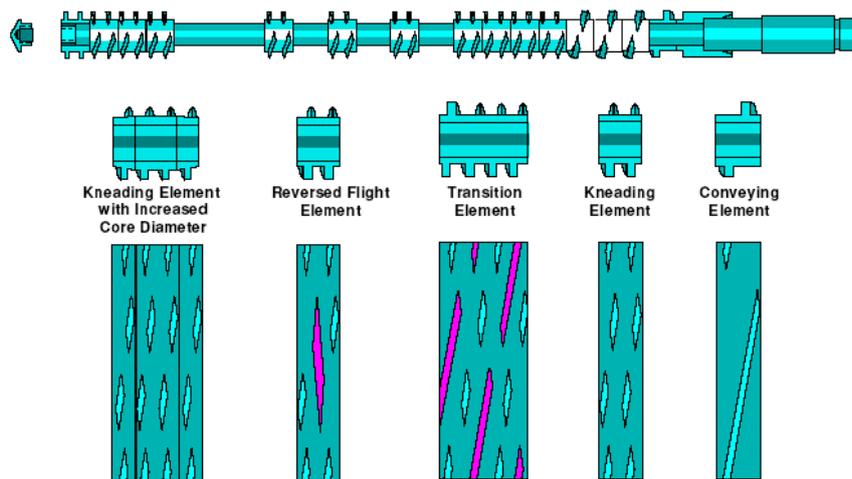


Fig. 40. Elementos de un husillo para extrusión.

Los diferentes elementos que componen el husillo de extrusión son ensamblados en un eje metálico, tal y como se muestra en la Fig. 41. De esta forma, variando la posición de los diferentes elementos es posible modificar el perfil del husillo de extrusión.

2. Desarrollo experimental



Fig. 41. Ensamblaje de los diferentes elementos del husillo en su eje.

2.2.5. Circuito de agua

La extrusora cuenta con un equipo de refrigeración por agua encargado de regular la temperatura del conjunto si se alcanzan elevadas temperaturas y así mantener una temperatura de trabajo constante. El agua de refrigeración es conducida desde el cabezal de alimentación y se distribuye a las diferentes zonas de refrigeración. Las válvulas 2/2 del solenoide las acciona de manera automática un controlador. El vapor generado durante el proceso de refrigeración es reconducido y se condensa de nuevo para poder reutilizarse. Para ello, se hace uso de un cabezal de retorno capaz de condensar el vapor en forma de agua caliente, la cual se enfría nuevamente y se introduce en el circuito.

La unidad está compuesta por:

- Un cabezal de retorno
- Un cabezal de alimentación.
- Sistema de conducción del agua
- Zona de enfriamiento permanente
- Zonas de control automático según especificaciones

2.2.6. Sistema electrónico de la extrusora ZSK 18 MEGAlab

Los elementos electrónicos esenciales del equipo son:

- Circuitos de medida de parámetros como el par de torsión, la velocidad, la presión y la temperatura
- Control de temperatura de los tornillos mediante software, medida a través de un par termoelectrónico Fe-CuNi
- Control de interfaz mediante pantalla táctil y salida/entrada analógica
- Circuitos de alimentación para el calentamiento eléctrico
- Circuitos auxiliares
- Sistema para la conexión de accesorios externos
- Sistema de protección personal

2. Desarrollo experimental

En la Fig. 42 se muestra una imagen de la pantalla táctil utilizada para manejar el equipo, se trata de un panel táctil que, aparte de permitir la modificación de los parámetros del proceso, informa al usuario en tiempo real del estado de cada uno de los elementos de la extrusora y de las diversas unidades auxiliares conectadas a la misma.



Fig. 42. PLC con el que se controla el equipo ZSK 18 MEGAlab.

2.2.7. Entrada de alimentación lateral

Este elemento complementa a la unidad de alimentación principal y permite alimentar el material de manera lateral, además posee una camisa de refrigeración que evita que el polímero se funda en la entrada del alimentador. Con lo que la funcionalidad del equipo se ve incrementada, ya que se dispone de una segunda entrada de alimentación que permite la introducción de nanocompuestos, aditivos en polvo u otras sustancias.



Fig. 43. Sistema de alimentación lateral.

2.2.8. Unidad de refrigeración del agua

Esta unidad es la encargada de la refrigeración del agua que abastece el circuito de refrigeración de la extrusora. La unidad de refrigeración se encuentra instalada sobre el marco de la extrusora y se conecta a la misma mediante conexiones eléctricas e hidráulicas. Está compuesta por un tanque de acero inoxidable, un intercambiador de calor, una bomba de circulación, el sistema eléctrico y los elementos de seguridad.

2. Desarrollo experimental

2.2.9. Bomba de vacío rotativa

Este elemento de la máquina es utilizado para eliminar la materia volátil creada durante el proceso de extrusión. Está conectada y ensamblada internamente al equipo. Su instalación se encuentra en el marco de soporte de la extrusora. El sistema de control se ubica en la cabina de la extrusora.

2.2.10. Válvula de inyección de líquidos

En la última zona de calentamiento de la extrusora (parte más cercana al cabezal), se ha conectado una válvula inyectora de líquidos. Mediante el uso de un dosificador volumétrico de líquidos o una bomba de inyección de líquidos se posibilita el incluir a la mezcla nanopartículas en disolución. Además, gracias a la incorporación de esta válvula, se puede emplear algún tipo de producto auxiliar en estado líquido durante el proceso de extrusión.

2.2.11. Revestimiento térmico externo de alto rendimiento

Este revestimiento permite alcanzar altas temperaturas a la extrusora (superiores a 450°C), con ello se posibilita la extrusión de toda la gama de polímeros de elevado punto de fusión, tales como el PEEK, LCP, etc.

2.2.12. Enfriamiento del fundido

La función del baño de agua es enfriar los filamentos extruidos por el cabezal, de manera que lleguen a la zona de corte lo más fríos posibles. Los filamentos se introducen en el baño de agua, conducidos por medio de diferentes rodillos de nylon.



Fig. 44. Baño de agua.

La peletizadora es utilizada para el corte de los filamentos ya fríos. Los filamentos se introducen en el alimentador, y son recogidos por un par de rodillos de goma que los conducen al rotor de la peletizadora donde son cortados.

2. Desarrollo experimental



Fig. 45. Peletizadora.

Tabla 8 Especificaciones técnicas del sistema de peletizado

Capacidad Máxima de Rendimiento	50 kg/h
Velocidad	6-30 m/min

2.2.13. Mezclas realizadas

Para el estudio se van realizar diferentes mezclas variando la cantidad de aditivo añadido al polímero base, que en este caso va a ser PLA. Las mezclas obtenidas son las siguientes:

- PLA Igneo 3D850 + 10% *Graphene Nanoplatelets / Graphene Nanopowder* (95+%, Thickness 2-8nm, 3-6 layers)
- PLA Igneo 3D850 + 10% *Super Conductive Carbon Black Nanopowder and Carbon Nanotube Mixed*

De las mezclas anteriores, hechas a partir del aditivo en polvo y la granza del polímero se realizan diluciones a partir de una parte de la granza resultante del primer procesado y PLA virgen, de esta manera se obtienen las siguientes mezclas:

- PLA Igneo 3D850 + 5% *Graphene Nanoplatelets / Graphene Nanopowder* (95+%, Thickness 2-8nm, 3-6 layers)
- PLA Igneo 3D850 + 5% *Super Conductive Carbon Black Nanopowder and Carbon Nanotube Mixed*

Las mezclas iniciales y sus correspondientes diluciones se utilizarán para comparar los resultados obtenidos entre ambas y ver cuál es la concentración adecuada de cada aditivo. Además, para realizar las diferentes probetas con las que se llevará a cabo la caracterización de las diferentes mezclas, tal y como se verá más adelante.

2. Desarrollo experimental

2.2.14. Compounding del PLA+10% GNP's

Tabla 9 Parámetros de extrusión de PLA+10%GNP's

Zona	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura °C	175	175	185	185	185	195	195
Temperatura °C (R)	175	175	185	185	185	195	195

Velocidad de trabajo (rpm)	360
Torque (%)	25
Presión Die (bar)	16
Velocidad de alimentación (Kg/h)	4

Se realiza la mezcla del polímero virgen en forma de granza y del aditivo en polvo de forma física en un recipiente, ya que el aditivo es muy volátil lo que dificulta su dosificación mediante los dosificadores volumétricos.

Se añade aceite dispersante a la mezcla para asegurarnos de que el polvo se adhiriera con uniformidad a la granza de polímero, con lo que se asegura que la dispersión del aditivo sea uniforme en la mezcla y que se pierda la menor cantidad del mismo durante el proceso.

Al añadir el aceite dispersante en altas cantidades se formaban algunos cúmulos de aditivo que quedan sin adherirse a la granza lo que en ocasiones obstruía la tolva del dosificador, por lo que la dosificación se volvía irregular.



Fig. 46. Granza obtenida de PLA + 10% de GNP's.

2. Desarrollo experimental

2.2.15. Compounding del PLA+10% Carbon Black

Tabla 10 Parámetros de extrusión de PLA+10% Carbon Black

Zona	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura °C	175	175	185	185	185	195	195
Temperatura °C (R)	175	175	185	185	185	195	195

Velocidad de trabajo (rpm)	360
Torque (%)	20
Presión Die (bar)	16
Velocidad de alimentación (Kg/h)	4

De igual manera que en el caso del PLA aditivado con el grafeno se realiza la mezcla física del PLA con el aditivo en un recipiente añadiendo aceite dispersante para conseguir una mejor uniformidad en la mezcla. Cabe destacar que antes de empezar la producción con este material, se realiza una limpieza con carácter general para evitar la contaminación de la mezcla con otros productos.

Este material se adhiere mejor a la granza, lo que facilita el procesado del mismo, ya que, al no formarse cúmulos de aditivo en la tolva, la dosificación es bastante regular.



Fig. 47. Granza de PLA + 10% Carbon Black.

2. Desarrollo experimental

2.2.16. Compounding del PLA+5% GNP's

Tabla 11 Parámetros de extrusión de PLA+5% GNP's

Zona	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura °C	175	175	180	180	180	185	185
Temperatura °C (R)	175	175	180	180	180	185	185

Velocidad de trabajo (rpm)	320
Torque (%)	35
Presión Die (bar)	14
Velocidad de alimentación (Kg/h)	2.5

En este caso, como se ha dicho anteriormente, se parte de la granza procesada del polímero ya aditivado, tomando una parte de la misma y añadiendo la cantidad correspondiente de polímero virgen para ajustar el porcentaje de la dilución. Para esta dilución se ha empleado una mezcla 50/50 del material aditivado al 10% y del PLA virgen para obtener un material final aditivado al 5%.

Al tratarse de una mezcla física de dos tipos de material en forma de granza, no se obtienen problemas durante el procesado.



Fig. 48. Granza de PLA + 5% de GNP's.

2. Desarrollo experimental

2.2.17. Compounding del PLA+5% Carbon Black

Tabla 12 Parámetros de extrusión de PLA+5% Carbon Black

Zona	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura °C	175	175	180	180	180	185	185
Temperatura °C (R)	175	175	180	180	180	185	185

Velocidad de trabajo (rpm)	320
Torque (%)	32
Presión Die (bar)	14
Velocidad de alimentación (Kg/h)	3

En este caso se procede de la misma forma que en el procesado de la anterior dilución, se emplea una mezcla del 50/50 de granza del polímero aditivado al 10% y de granza de PLA virgen.

Se observa que existe una diferencia de tamaño considerable entre la granza de PLA y del material aditivado, esto influye en que la dosificación de la mezcla se produzca con irregularidad, ya que el dosificador no puede ajustar de manera correcta las revoluciones, llegando incluso a detenerse en algunas ocasiones.

2.2.18. Conclusiones del proceso de compounding

Las mezclas se realizan a partir de polímero virgen, en este caso PLA Igneo 3D850, y aditivos en forma de polvo como son el *Graphene Nanoplatelets / Graphene Nanopowder (95+%, Thickness 2-8nm, 3-6 layers)* y el *Super Conductive Carbon Black Nanopowder and Carbon Nanotube Mixed* en diferentes concentraciones.

En primer lugar, se realiza una primera mezcla de PLA con el 10% de cada aditivo que se procesa en forma de granza. Mediante una parte de esta granza se realizan diluciones de cada uno de los materiales con una concentración de aditivo del 5%. En cada cambio de porcentaje de mezcla, se realiza una limpieza del equipo de compound con el paso de material virgen. La limpieza se convierte en más exhaustiva cuando se cambia al material que contiene un aditivo distinto. En total se realizan las siguientes mezclas:

- PLA Igneo 3D850 + 10% *Graphene Nanoplatelets / Graphene Nanopowder (95+%, Thickness 2-8nm, 3-6 layers)*
- PLA Igneo 3D850 + 10% *Super Conductive Carbon Black Nanopowder and Carbon Nanotube Mixed*

2. Desarrollo experimental

- PLA Igneo 3D850 + 5% *Graphene Nanoplatelets / Graphene Nanopowder (95+%, Thickness 2-8nm, 3-6 layers)*
- PLA Igneo 3D850 + 5% *Super Conductive Carbon Black Nanopowder and Carbon Nanotube Mixed*

La rampa de temperaturas del procesado para cada una de las mezclas es de 175/175/185/185/185/195/195.

En cuanto a las mezclas de los diferentes materiales, se han realizado mezclas físicas en recipientes utilizando aceite dispersante para garantizar una mayor uniformidad en el caso de usar el aditivo en forma de polvo.

Por lo general, no se han observado problemas significativos durante el procesado de los materiales. En lo que se refiere al procesado de las mezclas al 10% de aditivo, se presentó una dosificación irregular del dosificador volumétrico al formarse cúmulos del aditivo a causa de la mezcla del polvo con el aceite dispersante. En cuanto se procesaron las diluciones al 5% estos problemas de dosificación desaparecieron al usarse solamente material en forma de granza.

2.3. Obtención de los monofilamentos

A continuación, se describen los diferentes equipos que se han utilizado en la ejecución de este paquete de trabajo del proyecto.

2.3.1. Planta piloto de hilatura monofilamento

El esquema general de la planta de monofilamento se muestra en la Fig. 49 y a continuación se detallan sus elementos.

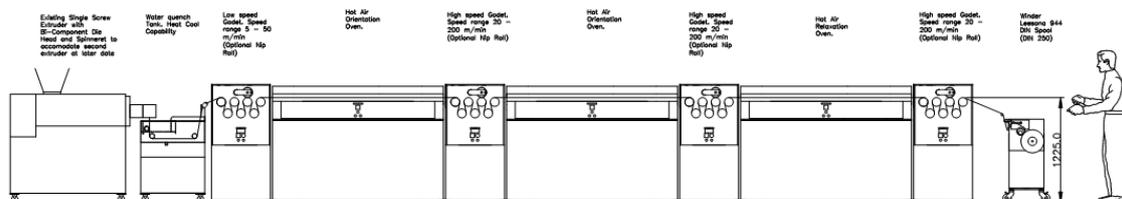


Fig. 49. Esquema planta piloto de monofilamento.

La planta piloto de monofilamento está compuesta por las siguientes partes: extrusora, bomba de caudal, cabezal de hilatura, baño de enfriamiento, hornos, godets y bobinadora.

2.3.2. Extrusora

La extrusora es el equipo mediante el cual se procesan, por el método de fusión, los polímeros y está constituida por un tornillo sin fin que gira en el interior de un cilindro calentado mediante el uso de resistencias eléctricas, usualmente. El sistema cilindro-tornillo (husillo) es la parte esencial de la máquina que, a consecuencia del giro, compacta el polímero sólido y produce la fusión y transporte del mismo hacia el Die.

2. Desarrollo experimental

El husillo o tornillo de las extrusoras está dividido en tres zonas que se pueden apreciar en la Fig. 50, junto con la evolución de la presión a lo largo de la extrusora.

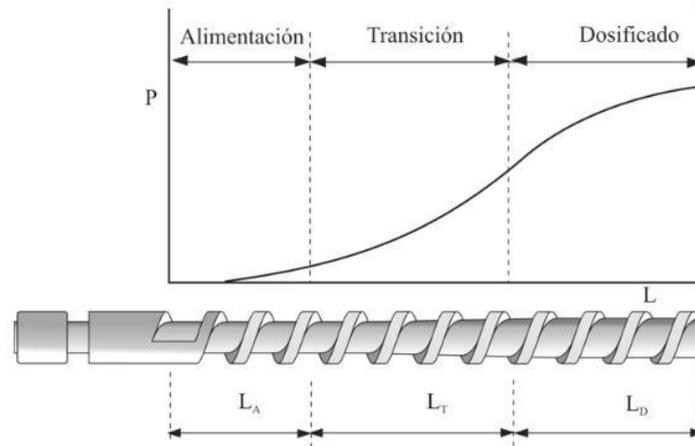


Fig. 50. Zonas del tornillo de extrusión y evolución de la presión.

La zona de alimentación es la primera parte del husillo, la más cercana al punto de alimentación, en la cual la profundidad del canal del tornillo es la máxima de toda su longitud. Esta disposición de los filetes tiene como objetivo principal la compactación del material y formar una masa sólida y compacta para transportarla hacia la siguiente zona.

La zona intermedia es la de transición o compresión, en la cual la profundidad del canal disminuye de modo gradual. Conforme la masa de material es compactada, las pequeñas bolsas de aire que se forman escapan del material hacia la tolva de alimentación. En esta zona de transición, es donde tiene lugar la fusión del material. La última zona del husillo corresponde a la de dosificado, se encuentra en la parte más cercana al cabezal de extrusión y presenta un canal de pequeña y constante profundidad. En esta zona se homogeniza la masa de material fundido y se conduce a través de la bomba de hilatura o el cabezal de extrusión.

Una de las partes más importantes de una extrusora, es el husillo, ya que éste es el encargado de transportar, fundir y homogeneizar la masa de material. El buen funcionamiento y la obtención de un producto de calidad en el proceso de extrusión depende de una buena configuración del husillo.

Los parámetros más importantes en el diseño del tornillo son su longitud (L), diámetro (D), el ángulo del filete (θ) y el paso de rosca (w).

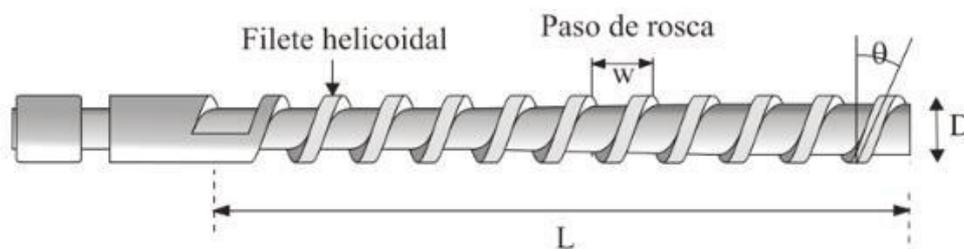


Fig. 51. Tornillo de la extrusora.

2. Desarrollo experimental

El material se va fundiendo y adquiriendo presión a medida que avanza por el husillo, dicha presión varía entre la atmosférica, a la entrada de la tolva y la que le confiera el sistema, justo al final del tornillo, garantizando una salida constante de material. A medida que se avanza por la longitud del husillo, el paso entre los filetes va disminuyendo, mejorando, de este modo, la compactación del material. Normalmente, el husillo no se encuentra dotado de un sistema de calefacción o refrigeración propio, aunque existen tornillos huecos que sí los incorporan.

Existe un gran abanico de materiales termoplásticos que se utilizan en los procesos de extrusión. Propiedades como el calor específico, la temperatura de fusión, el coeficiente de fricción, la viscosidad del fundido, etc., son específicas para cada material, lo que supone un reto la hora de diseñar el tornillo idóneo, ya que todas estas propiedades tienen su importancia en el momento de diseñarlo. Cada material requiere de un diseño de tornillo específico que garantice una correcta fusión y que no comprometa la integridad del polímero. De hecho, cada tornillo se diseña o elige para trabajar con una determinada combinación boquilla/material.

Para llevar al husillo a la temperatura de trabajo, se dispone de un cilindro de calefacción como se muestra en la Fig. 52. La superficie del cilindro es muy rugosa para aumentar las fuerzas de cizalla que se aplican al material y con lo que se permite que éste fluya a lo largo de la extrusora. El constante contacto con materiales poliméricos puede provocar corrosión de los elementos de la extrusora. Para evitarla, el cilindro suele construirse de aceros muy resistentes y en algunos casos viene equipado con un revestimiento bimetalico, confiriéndole una resistencia elevada.

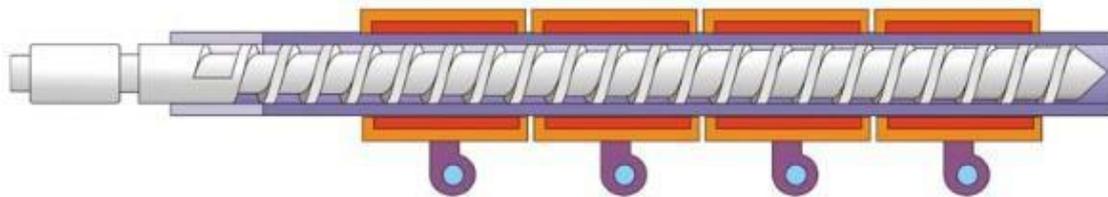


Fig. 52. Sistema de calefacción del husillo.

El cilindro posee sistemas de calentamiento propios. Estos pueden estar formados por resistencias eléctricas circulares repartidas a lo largo de toda su longitud como se muestra en la Fig. 52. También, aunque es menos usual, puede efectuarse el calentamiento mediante radiación o utilizando camisas provistas de fluidos refrigerantes o calefactores. El cilindro se divide, normalmente, en varias zonas de calefacción, como mínimo tres, con control independiente en cada una de ellas, lo que permite aplicar temperatura al polímero de forma gradual, desde la zona de alimentación hasta el cabezal.

A causa de la cizalla que se aplica al polímero durante el proceso de extrusión, el cilindro aumenta su temperatura respecto a la fijada con anterioridad para el proceso, por lo que debe ser refrigerado constantemente. De manera menos usual, se utilizan líquidos para dicha refrigeración, ya que, aunque son capaces de absorber la energía con facilidad, es muy difícil contralar la temperatura a la que se encuentran. Por lo que, normalmente, se usan turbinas como las representadas en la Fig. 52. Hay que tener en cuenta que los

2. Desarrollo experimental

sensores de control de temperatura se sitúan en el cilindro, por lo que la temperatura del material es siempre superior a la que indican los sensores.

Es de vital importancia que el sistema de alimentación, formado por la tolva y la boquilla, estén perfectamente diseñados para garantizar una alimentación constante de material. Existen en el mercado varias configuraciones de tolvas, unas circulares, más difíciles y caras de fabricar y otras rectangulares, más asequibles (Fig. 53). Estas tolvas son diseñadas con un volumen que permite albergar material para 2 horas de trabajo.

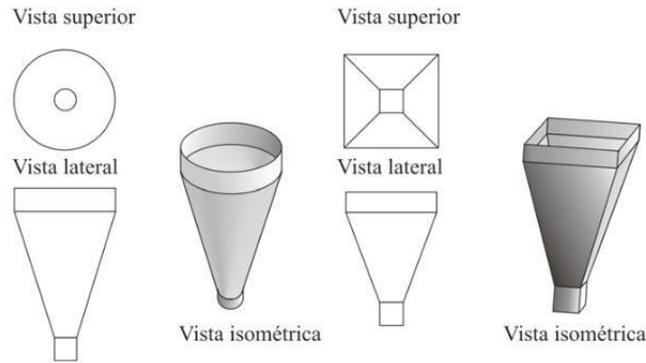


Fig. 53. Diferentes tipos de tolvas.

2.3.4. Bomba de título

Las bombas de título son bombas volumétricas de alta precisión, y son utilizadas para dosificar el polímero fundido, con presión y volumen constante. Al mismo tiempo, igualar las variaciones de presión, en la dosificación del suministro de polímero e uniformiza las pérdidas de presión en los filtros antes de la hilera. Las bombas de título son combinaciones de placas, engranajes y ejes con tolerancias inferiores a 5 milimicras, por ello tienen que ser manipuladas con cuidado, ya que pequeñas partículas contaminantes entre las placas bastan para bloquear la bomba. La Fig. 54 muestra el principio de funcionamiento de una simple bomba de título.

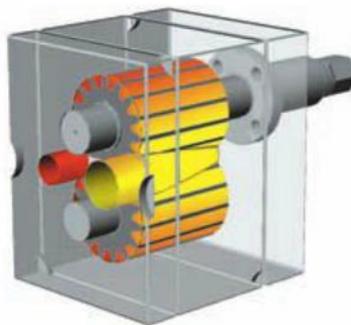


Fig. 54. Esquema de la bomba de título.

El polímero fundido presionado por la extrusora, llena los espacios entre los dientes, es transportado por rotación y expulsado fuera de la bomba ya que, en la siguiente rotación los espacios son completamente llenados por la combinación de los dientes de engranaje que gira en sentido contrario. La cantidad de polímero fundido que transporta una bomba de título se puede calcular como:

2. Desarrollo experimental

$$G \left(\frac{gr}{min} \right) = V \left(\frac{cm^3}{rpm} \right) * \rho \left(\frac{gr}{cm^3} \right)$$

Donde el valor de cm^3/rpm es específico de las características de la bomba y la densidad es la del polímero fundido.

2.3.5. Cabezal hilatura

La función del cabezal de hilatura o Spin pack, es la de recibir el polímero fundido desde una base de distribución, situada dentro del cuerpo del spin pack, que contiene uno o más orificios y asegura el caudal a la placa final que contiene muchos orificios/salidas, que es la hilera (spinneret).

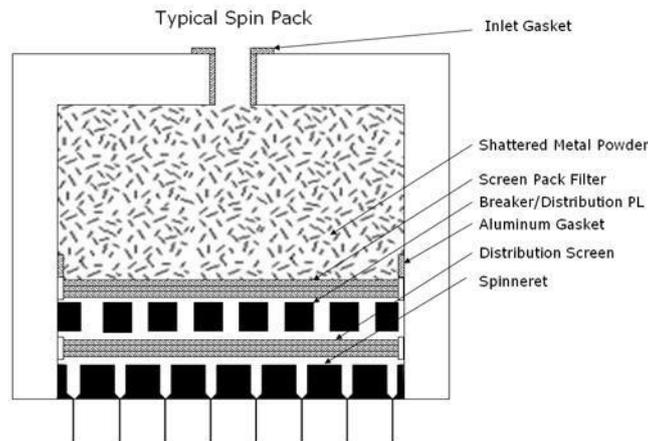


Fig. 55. Tipología del cabezal de hilatura.

Los componentes del cabezal de hilatura son: el cuerpo del cabezal, la placa de distribución, la filtración y la hilera.

La selección del material y la construcción del cuerpo del cabezal son muy críticos, debido a que está sujeto a altas y presiones durante el proceso de hilatura; además de procesos de limpieza muy agresivos. Se utilizan aleaciones metálicas especiales para su fabricación.

La función de la placa de distribución es, como su nombre indica, distribuir el flujo de polímero uniformemente a toda la superficie. Normalmente, una placa de distribución contiene un número de orificios distribuidos de forma regular en toda su superficie y son del mismo diámetro desde la entrada a la salida de la placa.

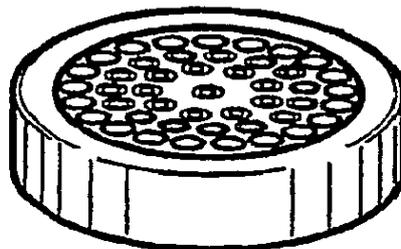


Fig. 56. Esquema de la placa de distribución.

2. Desarrollo experimental

Está especialmente diseñada para eliminar el riesgo de flujos, caminos preferenciales, etc. Al mismo tiempo hace que haya un idéntico tiempo de residencia de la masa fundida en el exterior e interior del orificio de la hilera.

Para tener un correcto funcionamiento hay que tener una contrapresión uniforme a través de la superficie de la placa, para dar un mismo flujo a todos los orificios de la placa.

Después que la corriente del polímero fundido pasa hacia la hilera, hay que tener una correspondencia de los orificios de la placa con los orificios de la hilera.

El objetivo de la filtración es la eliminación de las indeseables partículas contaminantes del polímero fundido, que obstruirían los orificios de la hilera, y también eliminar las imperfecciones del polímero en cuanto a geles.

El camino o forma más común y económica de filtrar un polímero es a través de un filter pack. Éste está formado por un set de tamices metálicos. Para incrementar la capacidad de un filtro de tamiz, encima del mismo se rellena o se aplica arena o polvo de metal sinterizado.



Fig. 57. Bekaert® filter pack.

Hay distintos tipos y composición de medios de filtración dependiendo de los requerimientos del proceso. Entre los tipos se pueden citar: arena, malla metálica, polvo metálico, polvo de metal sinterizado, malla sinterizada, malla sinterizada con fibra metálica, son algunos de los medios de filtración usados en un spin pack.

Las características ideales requeridas para un eficiente medio de filtración son:

- Inerte a los polímeros
- Bajo nivel de finos
- Resistencia a la compactación
- Alto volumen (baja densidad)
- Granulometría precisa
- Conductividad térmica

El polvo metálico tiene aristas que son muy efectivas para retener los micro geles del polímero fundido. Mientras que es inerte a muchos polímeros, puede crear o generar calor durante la hilatura, con lo que puede recalentar el polímero.

2. Desarrollo experimental

La hilera es donde nace el hilo y se da la forma al filamento. A partir del diseño de la hilera, la masa fundida, se convierte en un número de filamentos con una sección específica y un grueso uniforme, determinado por el caudal de la bomba de título.

Hay distintos tamaños y formas de las hileras en función de las necesidades de fabricación. El diseño de una hilera es un proceso importante y solo la forma de un perfil especial estudiado y diseñado a fondo dará un resultado correcto.

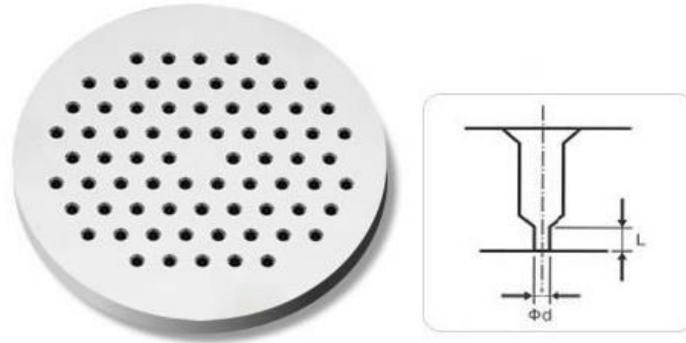


Fig. 58. Spinneret estándar.

El número de salidas en la hilera, el diámetro y forma del orificio depende de la aplicación final del hilo. En general, las especificaciones necesarias para una hilera son:

- Medidas exteriores
- Especificaciones del material de la hilera
- Layout completo de la salida
- Dimensiones del contra-agujero y acabado del mismo
- Alineación de los agujeros
- Tratamientos especiales si los hay

2.3.6. Baño de enfriamiento

El baño de enfriamiento se encuentra a la salida del cabezal de hilatura y su función es la de enfriar el polímero lo suficiente para poder trabajar con en los siguientes pasos de estiraje. A la salida del baño de enfriamiento, los filamentos se sitúan sobre un rodillo que los separa; seguidamente hay unas almohadillas de algodón absorbente o cepillos se utilizan para reducir el agua arrastrada.

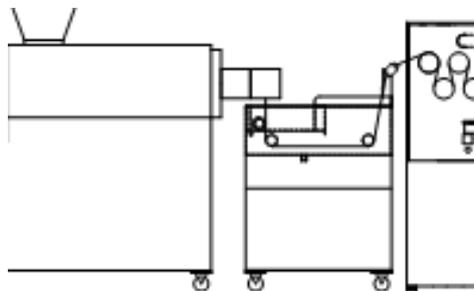


Fig. 59. Baño de enfriamiento.

2. Desarrollo experimental

Los parámetros del baño de enfriamiento que influyen la hilatura del monofilamento son la distancia que hay entre la superficie de la placa de hilatura y la superficie del agua, también conocido como GAP.

Los baños de enfriamiento utilizados son regulables en altura para ajustar el GAP. Esta distancia influye en la tenacidad y la capacidad de estiramiento de los filamentos.

2.3.7. Obtención de los monofilamentos

A continuación, se presentan los experimentos llevados a cabo basados en el desarrollo de filamento monocompente de diferentes materiales basados en la mezcla, a distintas concentraciones de PLA y aditivos basados en Grafeno como es el *Graphene Nanoplatelets / Graphene Nanopowder (95+%, Thickness 2-8nm, 3-6 layers)* y basados en nanotubos de Carbono, en este caso se usa *Super Conductive Carbon Black Nanopowder and Carbon Nanotube Mixed*.

Se pretende obtener un filamento de 2,85 mm de diámetro para usarlo posteriormente en la impresión 3D de probetas de cada uno de los materiales desarrollados. Por lo que deberemos obtener un filamento de sección constante y con pocas irregularidades para que el proceso de impresión sea óptimo.

Los experimentos a desarrollar son los siguientes:

- Desarrollo monofilamento de PLA Igneo 3D850 + 10% *Graphene Nanoplatelets / Graphene Nanopowder (95+%, Thickness 2-8nm, 3-6 layers)*.
- Desarrollo monofilamento de PLA Igneo 3D850 + 5% *Graphene Nanoplatelets / Graphene Nanopowder (95+%, Thickness 2-8nm, 3-6 layers)*.
- Desarrollo monofilamento de PLA Igneo 3D850 + 10% *Super Conductive Carbon Black Nanopowder and Carbon Nanotube Mixed*.
- Desarrollo monofilamento de PLA Igneo 3D850 + 5% *Super Conductive Carbon Black Nanopowder and Carbon Nanotube Mixed*.

Para el desarrollo de los filamentos se va a equipar la extrusora con un cabezal distinto para cada par de mezclas del mismo aditivo, empezando por la dilución de mayor concentración. De esta manera, montando un cabezal para los distintos aditivos, se evita la contaminación de los materiales, ya que algún resto de la extrusión anterior podría quedar atrapada en la salida del cabezal. Además, usando este método, aseguramos una presión del cabezal constante durante cada una de las pruebas, ya que evitamos la excesiva acumulación de posibles restos del aditivo en polvo en el mismo cabezal.

2. Desarrollo experimental

2.3.8. Desarrollo de monofilamento de PLA+10% GNP's

Tabla 13 Parámetros de extrusión de PLA+10% GNP's

Spin pack	Monocomponente estándar
Spinneret	1 salida inclinada de D=2,85mm
Filtración	Sin filtración
Temperatura extrusora 1(°C)	190-190-190-190
Temperatura cabezal(°C)	190
Prueba N°	1
Altura libre(cm)	10
Temperatura del agua (°C)	43
Velocidad bomba 1(rpm)	14
Velocidad Extrusora 1 (%)	23
Presión Cabezal (bar)	47,3
Presión Extrusora (bar)	12
Velocidad $_{\text{godet1}}$ (m/min)	9
Velocidad $_{\text{godet2}}$ (m/min)	10,5
Velocidad $_{\text{godet3}}$ (m/min)	10,7
Velocidad $_{\text{godet4}}$ (m/min)	10,8

En primer lugar, se seca el material en un secador a 70°C durante 6 horas, con lo que se elimina la humedad que haya podido absorber el material durante el proceso de extrusión anterior y del medio ambiente. Esto garantiza un desarrollo del monofilamento más estable, ya que se controla de mejor manera la viscosidad del material a la salida del cabezal.

Pese a la gran concentración de aditivo añadido al polímero base, no se han encontrado problemas durante el procesado. Se hace una primera prueba a una temperatura más baja (180°C) en la que se observa un aumento de la presión del cabezal, además el filamento se enfría muy rápido en el baño lo que causa que su diámetro no sea el óptimo.

Para remediar esto, se decide aumentar la temperatura de la extrusora y del cabezal hasta los 190°C para garantizar una correcta extrusión del filamento, ya que esta gran cantidad de aditivo en forma de polvo podría dificultar el proceso.

2. Desarrollo experimental



Fig. 60. Monofilamento de PLA + 10% de GNP's.

2. Desarrollo experimental

2.3.9. Desarrollo de monofilamento de PLA+5% GNP's

Tabla 14 Parámetros de extrusión de PLA+5% GNP's

Spin pack	Monocomponente estándar
Spinneret	1 salida inclinada de D=2,85mm
Filtración	Sin filtración
Temperatura extrusora 1(°C)	190-190-190-190
Temperatura cabezal(°C)	190
Prueba N°	1
Altura libre(cm)	10
Temperatura del agua (°C)	43
Velocidad bomba 1(rpm)	14
Velocidad Extrusora 1 (%)	27,5
Presión Cabezal (bar)	48,9
Presión Extrusora (bar)	16
Velocidad $_{\text{godet1}}$ (m/min)	9
Velocidad $_{\text{godet2}}$ (m/min)	10,5
Velocidad $_{\text{godet3}}$ (m/min)	10,7
Velocidad $_{\text{godet4}}$ (m/min)	10,8

Este material, igual que el anterior, se seca durante 6 horas a 70°C para asegurar un correcto procesado del filamento. En este caso se mantienen las temperaturas de la anterior mezcla en la extrusora y además se usan las mismas velocidades en los godets. Con el uso de las mismas velocidades, se asegura que el filamento mantenga las mismas características en todos los desarrollos, que es fundamental para el buen desempeño del filamento en los procesos de impresión posteriores.

Se observa un aumento de la presión del cabezal debida a una posible colmatación del mismo a causa de las grandes cantidades de aditivo, aunque esto no presenta ningún problema para el procesado del material.



Fig. 61. Monofilamento de PLA + 5% GNP's.

2. Desarrollo experimental

2.3.10. Desarrollo de monofilamento de PLA+10% Carbon Black

Tabla 15 Parámetros de extrusión de PLA+10% Carbon Black

Spin pack	Monocomponente estándar	
Spinneret	1 salida inclinada de D=2,85mm	
Filtración	Sin filtración	
Temperatura extrusora 1(°C)	185-185-185-185	
Temperatura cabezal(°C)	190	
Prueba N°	1	2
Altura libre(cm)	10	10
Temperatura del agua (°C)	43	43
Velocidad bomba 1(rpm)	15	16,3
Velocidad Extrusora 1 (%)	27	34
Presión Cabezal (bar)	45,7	47,3
Presión Extrusora (bar)	21	18
Velocidad _{godet1} (m/min)	9	10,3
Velocidad _{godet2} (m/min)	10,5	11,4
Velocidad _{godet3} (m/min)	10,7	11,5
Velocidad _{godet4} (m/min)	10,8	11,6

De igual manera que en los materiales anteriores, antes de proceder con la extrusión se seca la mezcla a 70°C durante 6 horas.

Se inicia el procesado de este material usando los mismos parámetros que con el material anterior (PLA + GNP's). Se observa que el filamento sale con un aspecto rugoso y no se consigue un diámetro uniforme durante el desarrollo del filamento. Se decide disminuir la temperatura de la extrusora a 185°C y aumentar la velocidad de los godets, con lo que se soluciona el problema.

2. Desarrollo experimental



Fig. 62. Monofilamento de PLA + 10% Carbon Black.

2. Desarrollo experimental

2.3.11. Desarrollo de monofilamento de PLA+5% *Carbon Black*

Tabla 16 Parámetros de extrusión de PLA+5% *Carbon Black*

Spin pack	Monocomponente estándar
Spinneret	1 salida inclinada de D=2,85mm
Filtración	Sin filtración
Temperatura extrusora 1(°C)	185-185-185-185
Temperatura cabezal(°C)	190
Prueba N°	1
Altura libre(cm)	10
Temperatura del agua (°C)	43
Velocidad bomba 1(rpm)	16,3
Velocidad Extrusora 1 (%)	35
Presión Cabezal (bar)	47
Presión Extrusora (bar)	18
Velocidad $_{\text{godet1}}$ (m/min)	10,3
Velocidad $_{\text{godet2}}$ (m/min)	11,4
Velocidad $_{\text{godet3}}$ (m/min)	11,5
Velocidad $_{\text{godet4}}$ (m/min)	11,6

Para este material, al igual que con todas las mezclas anteriores, se seca durante 6 horas a 70°C.

Se decide utilizar un nuevo cabezal para este material, ya que en la mezcla anterior, con el 10% del aditivo, se observa una subida considerable de la presión en el mismo al final de la extrusión. De esta manera, aseguramos una presión similar para cada uno de los materiales extruidos.

Debido a lo ocurrido en el desarrollo del filamento anterior, usando el PLA + 10% DE *CARBON BLACK*, se decide empezar el proceso con los parámetros correspondientes a la prueba óptima del mismo, asegurando así una correcta obtención del filamento.



Fig. 63. Monofilamento de PLA + 5% Carbon Black.

2.3.12. Conclusiones del desarrollo de los monofilamentos

Previamente al desarrollo de los filamentos, cada material se ha secado a 70°C durante 6 horas.

Se han mantenido unas temperaturas de extrusión, así como unos ratios de estiraje similares para cada uno de los desarrollos de los distintos materiales que varían de 1,12 a 1,18 para los filamentos aditivados con Grafeno y con *Carbon Black* respectivamente.

En cuanto a las temperaturas de procesado, se varía entre:

- 190/190/190/190 para los desarrollos de ambos filamentos de PLA + *GNP's*.
- 185/185/185/185 para los desarrollos de ambos filamentos de PLA + *Carbon Black*.

Estas variaciones mínimas en los parámetros de procesado se producían en aquellos casos en que se encontraban problemas en el desarrollo de los filamentos, garantizando la obtención de un filamento fiel a las características finales que se pretenden conseguir y que están descritas en el segundo apartado del informe.

Finalmente, también se ha prestado atención a las presiones del cabezal en cada una de las extrusiones, ya que al tener que procesar materiales con un alto contenido de aditivo

en polvo se llegaba a colmatar la salida del cabezal, lo que produce un aumento de la presión del mismo.

2.4. Inyección de las probetas

De cara a la caracterización de los diferentes materiales obtenidos a partir de las mezclas de PLA y los diferentes aditivos, en este caso *GNP's* y *Carbon Black* al 5% y al 10%, se ha llevado a cabo la inyección de las probetas de tracción y Charpy, cuyas dimensiones se rigen a la norma UNE-EN ISO 527-2.

Además del uso de estas probetas en los ensayos destructivos de tracción y Charpy, también se utilizarán en los demás ensayos de caracterización, tanto mecánicos y eléctricos, como morfológicos y térmicos. Se describirán los resultados de estos ensayos en los apartados posteriores.

Para la inyección de las diferentes probetas se ha empleado la inyectora industrial modelo 270/75 de Mateu-Sole (Barcelona, España) que se muestra a continuación.



Fig. 64. Detalle de la inyectora de Mateu-Sole.

El proceso de inyección se efectuó bajo las siguientes condiciones:

- Fuerza de cierre del molde aplicada: 75 toneladas.
- Tiempo de inyección: 1 segundo.
- Presión de compactación: 65 bares.
- Tiempo de enfriamiento dentro del molde, manteniendo la presión de compactación: 20 segundos.

El perfil de temperaturas de proceso aplicado, desde la zona de alimentación, hasta la boquilla, es de 180°C, 185°C, 185°C y 190°C.

A continuación, se pueden ver algunas de las probetas inyectadas mediante este equipo y en las condiciones enumeradas anteriormente.



Fig. 65. Probetas de tracción inyectadas.

2.5. Impresión 3D de las probetas

A continuación, se va a desarrollar el proceso de impresión de las probetas a partir de las resinas y polímeros funcionalizados creadas mediante la extrusora de compounding.

Concretamente, en este apartado se plasmará el resultado de las impresiones de las probetas producidas a partir de resinas funcionalizadas mediante *GNP's* y *Carbon Black*. Del mismo modo que en el proceso de inyección, se van a fabricar probetas de tracción y de flexión cuyas dimensiones, del mismo modo que en el proceso de inyección, están sujetas a la norma UNE-EN ISO 527-2.

En este apartado se verá cómo se ha llevado a cabo la producción de las probetas mediante impresión 3D a partir de los filamentos de polímeros funcionalizados.

Se ha realizado la aditivación del polímero base, en este caso PLA 3D850, con los Nanoplatelets de Grafeno (*Graphene Nanoplatelets*) en distintas concentraciones (5% y 10%) y *Carbon Black* superconductor combinado con una mezcla de nanotubos (*Super Conductive Carbon Black Nanopowder* and *Carbon Nanotube Mixed*) utilizando las mismas concentraciones (5% y 10%).

Una vez funcionalizado el polímero, se extruyeron los filamentos de cada uno de los materiales para la posterior impresión. A continuación, se pueden ver los diferentes monofilamentos utilizados en el proceso de impresión.

2. Desarrollo experimental



Fig. 66. Filamentos de PLA con Carbon Black (izquierda) y PLA con Grafeno (derecha) al 5%.



Fig. 67. Filamentos de PLA con Carbon Black (izquierda) y PLA con Grafeno (derecha) al 10%.

En total se han realizado pruebas de impresión con cinco materiales distintos:

- 3DPLA (del que ya se tiene filamento en stock)
- 3DPLA5GRAF
- 3DPL10GRAF
- 3DPLA2CB
- 3DPLA10CB

2. Desarrollo experimental

Se realizan las impresiones de las probetas en la impresora FULLMART HT. Con el objetivo de ajustar los parámetros del equipo para obtener la mejor calidad posible en la impresión, se realizan varias pruebas con cada uno de los materiales, empezando por los de menor concentración de aditivo.

Como se ha dicho anteriormente, se realizaron varias pruebas para ajustar los parámetros de impresión, tales como la temperatura de la cámara, la velocidad de impresión y la temperatura del cabezal.

La problemática que se podría sufrir y que en un principio se contempló, era la obstrucción del cabezal de la impresora a causa de la acumulación de las partículas de aditivo. Mediante el uso de aditivos nanométricos, se consiguió minimizar este problema, aunque, como veremos más adelante, con el tiempo de uso del cabezal se obtienen algunas probetas defectuosas a causa de la obstrucción del capilar de salida del material de impresión del cabezal.

Estos problemas se subsanaron aumentando la temperatura del mismo cabezal e introduciendo un utensilio fino y punzante por el orificio del capilar. Todas las pruebas de impresión se van a describir a continuación.

Los parámetros finales de impresión son los siguientes:

Tabla 17 Parámetros para la impresión de las probetas

T ^a de impresión (°C)	T ^a de la cama (°C)	Velocidad de impresión (%)
205	60	90

Una vez ajustados los parámetros, se utilizan los mismos para la impresión de las probetas de cada uno de los materiales, ya que el polímero base utilizado en cada mezcla es el mismo (PLA3D850).

2.5.1. Pruebas de impresión de probetas con los filamentos desarrollados de Grafeno

Se hace uso de los parámetros de impresión citados anteriormente, empezando a realizar las pruebas con el filamento de polímero desarrollado con una concentración del 5% de aditivo.

2. Desarrollo experimental

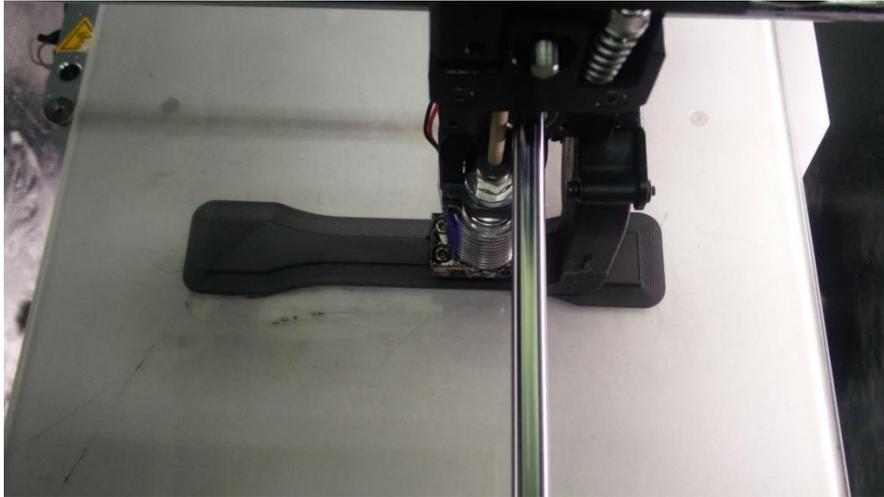


Fig. 68. Impresión de polímero funcionalizado con un 5% de Grafeno.

Se realiza la impresión de cinco probetas en las que no se encuentra ningún problema durante el proceso. Se vigila constantemente que la alimentación de material sea constante para así mantener una correcta deposición de las capas de polímero, con esto aseguramos que el espesor de la probeta sea constante y uniforme a lo largo de toda la longitud de la misma.

Utilizando los mismos parámetros, se procede a la impresión de las probetas utilizando el filamento de polímero con el 10% de Grafeno.

Debido a la alta concentración de aditivo en la resina, se forman aglomeraciones en la salida del cabezal, lo que nos obliga a retirarlo y limpiarlo varias veces a lo largo del proceso de producción de las pruebas.

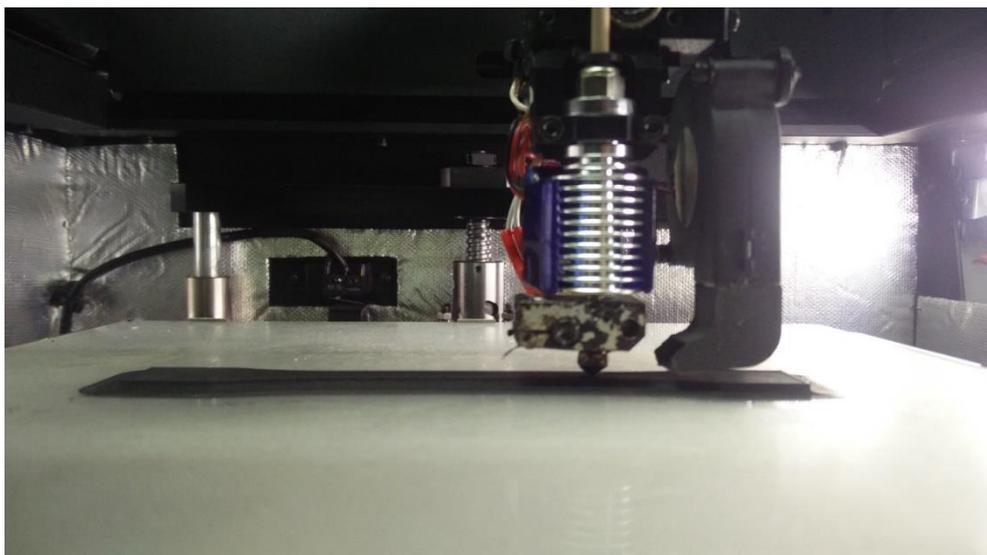


Fig. 69. Impresión del polímero funcionalizado con un 10% de Grafeno.

2. Desarrollo experimental

Además, se observa que la alimentación del cabezal es irregular, lo que no permite una impresión uniforme de la pieza. Se soluciona el problema empujando el filamento por el conducto de alimentación y manteniendo el filamento cerca del equipo y sin tensión una vez se devane del carrete.



Fig. 70. Disposición del carrete y sistema de alimentación de filamento.

Finalmente, también se observó que la pieza se deformaba una vez el material se enfriaba. Esta deformación provoca que la pieza se despegue de la base de impresión y no se deposite de forma correcta el material a medida que el cabezal se desplaza sobre la superficie. Se decide abrir las puertas de la cámara, con la idea de que exista una mejor circulación del aire para que la temperatura del interior disminuya.

Se decide realizar todas las siguientes pruebas de impresión utilizando este método, ya que se observa una gran mejora en el proceso.

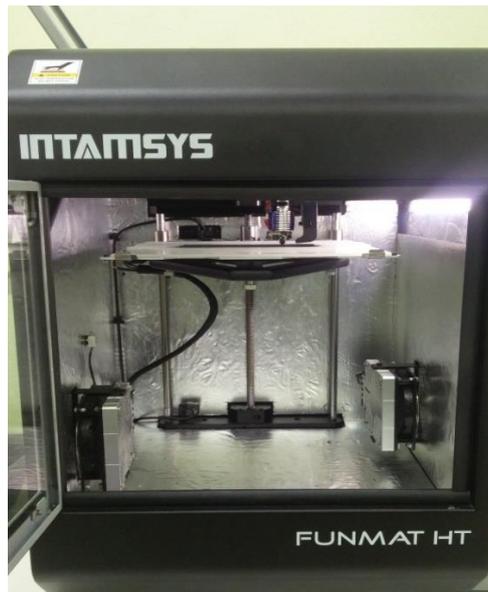


Fig. 71. Detalle del proceso de impresión con las puertas abiertas.

2.5.2. Pruebas de impresión de probetas con los filamentos desarrollados de Carbon Black

Para las pruebas de impresión de este polímero funcionalizado, se emplean los mismos parámetros que los utilizados en las impresiones anteriores.

Al observar una gran mejoría en el proceso, como se ha dicho anteriormente, se mantienen las puertas de la cámara abiertas durante el todo el proceso.

Del mismo modo que en el anterior caso, se empieza por las pruebas del polímero desarrollado con el 5% de aditivo.

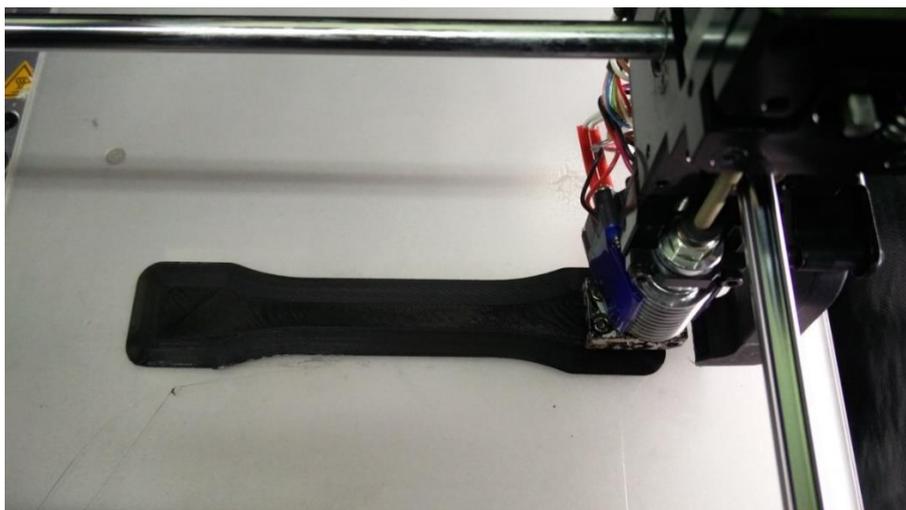


Fig. 72. Impresión del polímero funcionalizado con un 5% de Carbon Black.

2. Desarrollo experimental

En este caso desde el principio de las pruebas aparecen problemas con la deposición de material por parte del cabezal, lo que nos obliga a desmontar y limpiar el cabezal varias veces durante el desarrollo de las pruebas. Esto es debido a que el aditivo presenta un mayor tamaño de partículas que el usado en las pruebas anteriores (hasta 100nm).

Seguidamente, se procede a la impresión de las probetas utilizando el filamento desarrollado con el 10% de aditivo. En este caso, se encuentran los mismos problemas que en las pruebas anteriores, incluso con mayor regularidad, nos vemos obligados a retirar el cabezal y limpiarlo debido a las aglomeraciones de material en la salida del mismo. Además, también se encuentran problemas con la alimentación del filamento, debido a que presenta un comportamiento más tenaz respecto a los otros filamentos, lo que provoca que se tensione al devanarse del carrete.

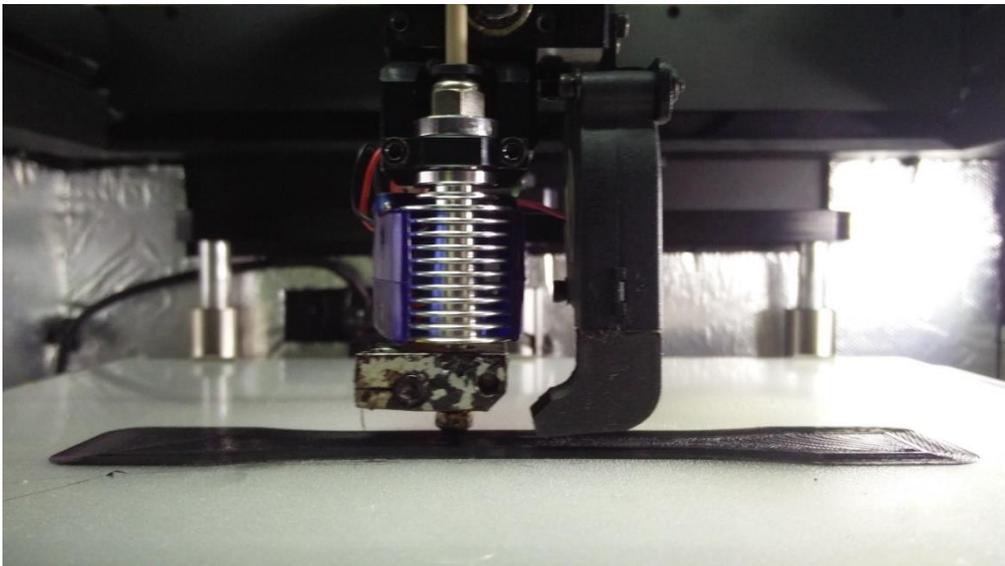


Fig. 73. Impresión del polímero funcionalizado con un 10% de Carbon Black.

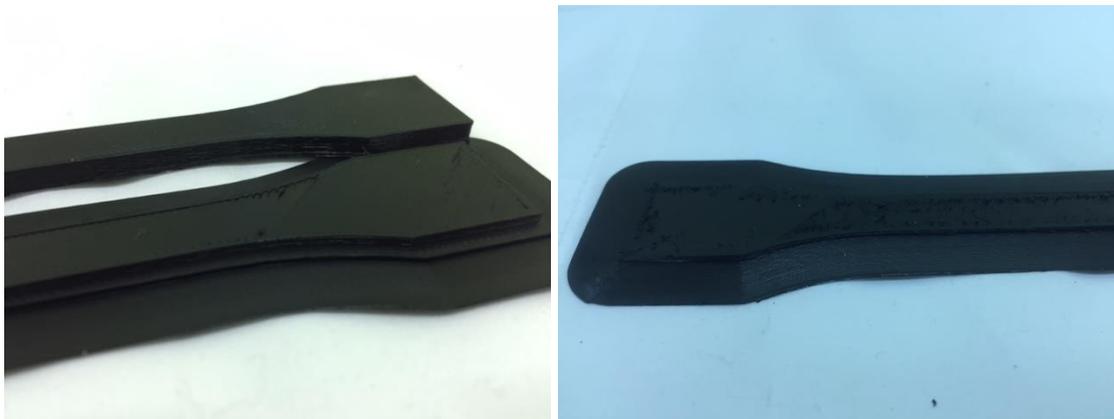


Fig. 74. Varios fallos de impresión.

2. Desarrollo experimental

2.5.3. Resultados de las pruebas de impresión

Finalmente, pese a los problemas que se encontraron durante la impresión de las probetas de cada material, se consigue obtener las probetas de cada uno de los materiales funcionalizados.

Las probetas presentan una gran uniformidad, lo que es un requisito indispensable de cara a los posteriores ensayos de caracterización como el de la conductividad y, sobretodo, en los ensayos mecánicos, en los que la estructura de la impresión afecta en gran medida al comportamiento de la probeta durante la ejecución de los mismos.



Fig. 75. Probetas impresas de polímero funcionalizado con el 5% de Carbon Black (arriba) y GNP's (abajo).



Fig. 76. Probetas impresas de polímero funcionalizado con el 10% de Carbon Black (arriba) y GNP's (abajo).

3. Caracterización de los materiales

3.1. Conductividad

El objetivo del presente trabajo es determinar la conductividad eléctrica de compounds de PLA con Grafeno y de PLA con Carbon-Black, ambas al 5% y al 10%. Así mismo, con el fin de determinar también la influencia del método de fabricación sobre la conductividad eléctrica de dichos materiales, por un lado, se han impreso en AITEX un conjunto de probetas, y por otro lado se ha inyectado el mismo juego de probetas en las instalaciones de la EPSA. Sobre ambos juegos de probetas, impresas e inyectadas, se ha procedido a realizar dicha caracterización de la conductividad eléctrica

Para la caracterización eléctrica de las muestras se empleó el equipo Hiresta-UP MCP-HT450 de Mitsubishi Chemical Analytech con la sonda URS MCP-HTP14 mostrados a continuación.



Fig. 77. Equipo de caracterización eléctrica Hiresta-UP MCP-HT450 y sonda URS MCP-HTP14

3.1.1. Resultados

Siendo que para cada uno de los materiales (PLA/Grafeno y PLA/Carbon-Black), porcentajes (5% y 10%) y tipos de probetas (3D o Inyectadas) han sido realizadas 5 mediciones con el equipo Hiresta-UP, en la Tabla 18 se muestran los valores medios y la desviación estándar de los resultados obtenidos de cada grupo de 5 probetas ensayadas.

Tabla 18 Resultados de la medición de la conductividad de los polímeros aditivados

Muestra	Resistencia (Ω)	Resistividad Volumétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Resistividad Superficial (Ω/\square)
3DPLA5GRAF	$3,67 \text{ E}13 \pm 7,84 \text{ E}12$	$2,71 \text{ E}13 \pm 5,51 \text{ E}12$	$2,64 \text{ E}14 \pm 7,78 \text{ E}13$
3DPLA10GRAF	$6,98 \text{ E}13 \pm 1,39 \text{ E}13$	$4,96 \text{ E}13 \pm 1,14 \text{ E}13$	$3,91 \text{ E}14 \pm 2,01 \text{ E}14$
3DPLA5CB	$3,21 \text{ E}13 \pm 2,64 \text{ E}12$	$2,79 \text{ E}13 \pm 9,54 \text{ E}11$	$2,44 \text{ E}14 \pm 6,33 \text{ E}13$
3DPLA10CB	$5,03 \text{ E}12 \pm 2,25 \text{ E}12$	$2,82 \text{ E}12 \pm 1,55 \text{ E}12$	$4,14 \text{ E}13 \pm 3,92 \text{ E}13$
INYPLA5GRAF	$4,43 \text{ E}13 \pm 1,21 \text{ E}13$	$3,26 \text{ E}13 \pm 6,62 \text{ E}12$	$4,01 \text{ E}14 \pm 1,57 \text{ E}14$
INYPLA10GRAF	$4,24 \text{ E}13 \pm 2,07 \text{ E}13$	$3,91 \text{ E}13 \pm 7,99 \text{ E}12$	$4,11 \text{ E}14 \pm 6,58 \text{ E}13$
INYPLA5CB	$8,84 \text{ E}13 \pm 9,25 \text{ E}12$	$5,80 \text{ E}13 \pm 6,17 \text{ E}12$	$4,48 \text{ E}14 \pm 3,90 \text{ E}14$
INYPLA10CB	$1,61 \text{ E}13 \pm 1,98 \text{ E}13$	$5,22 \text{ E}12 \pm 2,14 \text{ E}12$	$1,86 \text{ E}14 \pm 2,13 \text{ E}14$

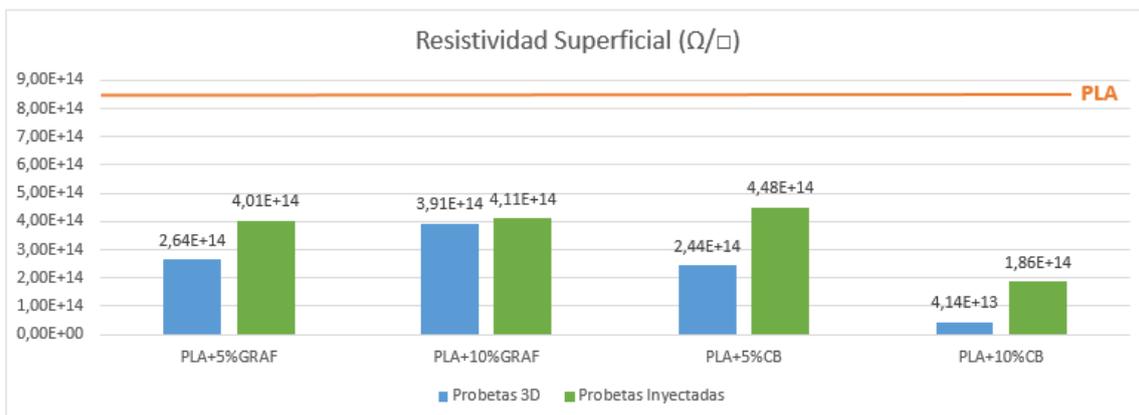
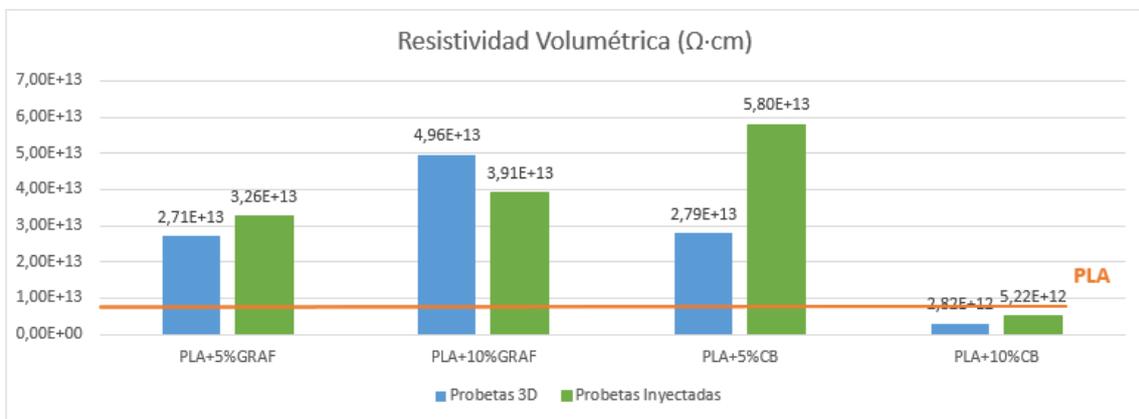
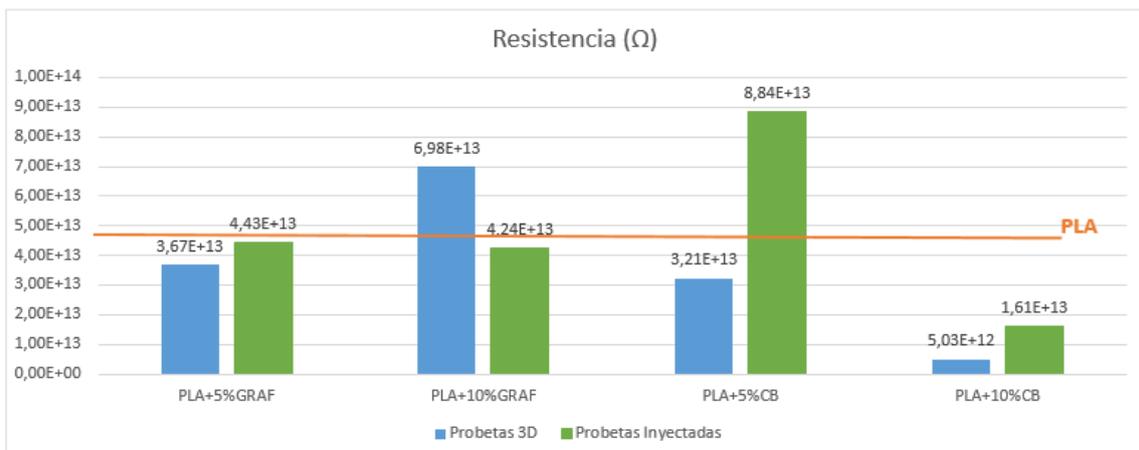
3. Caracterización de los materiales

Por otro lado, también se efectuaron mediciones sobre probetas de PLA virgen, con el objetivo de poder establecer comparaciones. En la Tabla 19 se pueden observar los resultados de las mediciones.

Tabla 19 Resultados de la medición de la conductividad en el PLA virgen

Muestra	Resistencia (Ω)	Resistividad Volumétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Resistividad Superficial (Ω/\square)
PLA	$4,68 \text{ E}13 \pm 1,69 \text{ E}13$	$6,81 \text{ E}12 \pm 2,21 \text{ E}12$	$8,44 \text{ E}14 \pm 2,13 \text{ E}14$

A continuación, se disponen las gráficas referentes a los resultados obtenidos en la medición de la conductividad, en las que se observa la comparación entre el polímero funcionalizado con los diferentes aditivos y el polímero virgen.



3. Caracterización de los materiales

3.1.2. Conclusiones de las mediciones de conductividad

Del análisis de los resultados obtenidos se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Respecto a la Resistencia:

Los valores obtenidos para los diferentes compuestos están en el orden del PLA virgen, a excepción de los compuestos con un 10% de Carbon-Black, donde los valores de resistencia son más bajos, en especial para el caso de las probetas impresas en 3D [35,36].

- Respecto a la Resistividad Volumétrica:

En este caso, los valores obtenidos para los diferentes compuestos son superiores a los del PLA virgen, salvo para los compuestos con un 10% de Carbon-Black, que están en el mismo orden que el PLA.

- Respecto a la Resistividad Superficial:

Los valores obtenidos para los diferentes compuestos están por debajo de los del PLA virgen, especialmente para el caso de los compuestos con un 10% de Carbon-Black, siendo que con este compuesto las probetas impresas en 3D dan los valores más bajos de resistividad superficial.

3.2. Caracterización mecánica

En este apartado se van a exponer las propiedades mecánicas de cada uno de los materiales fabricados a partir de las mezclas de PLA y los diferentes aditivos, que en este caso son e los *GNP's* y el *Carbon Black*, ambos de tamaño nanométrico.

Concretamente, se han llevado a cabo ensayos de tracción, de dureza y de impacto a cada una de las probetas de los dos tipos de materiales. Como se ha dicho anteriormente, se han desarrollado probetas impresas mediante impresión 3D e inyectadas, por lo que se va a realizar la caracterización de los dos tipos de probetas, ya que, según el método de fabricación, sus propiedades se pueden ver influenciadas.

3.2.1. Ensayo de tracción

Para la realización de los ensayos de tracción se ha empleado una máquina universal de ensayos electromecánica automática IBERTEST ELIB-50/W (S.A.E. Ibertest, Madrid, Spain) con células de carga intercambiables de 5 y 30 kN. Estas células disponen de conexión a software, lo que permite la adquisición en tiempo real de los datos de ensayo que, tras el tratamiento informático, posibilitan la obtención de las características mecánicas de los materiales ensayados. Concretamente, los ensayos se han realizado con la célula de 5 kN.

A continuación, se pueden observar unas imágenes del equipo empleado para llevar a cabo estos ensayos.

3. Caracterización de los materiales

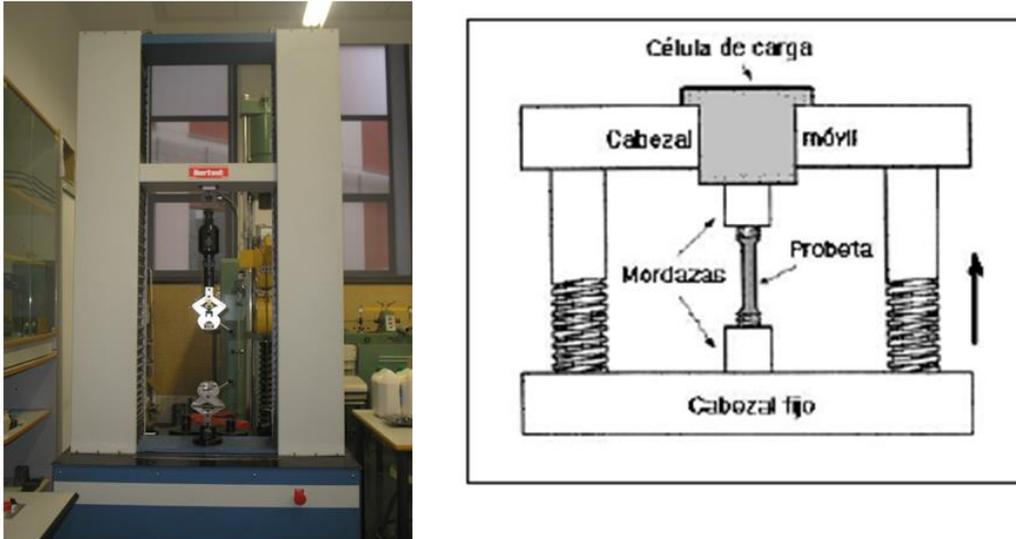


Fig. 78. Equipo para los ensayos de tracción

Los valores de los esfuerzos se calculan:

$$\sigma_R = F/A$$

Donde:

- σ_R es la tensión de tracción que soporta la probeta en el momento de su rotura (MPa).
- F es la fuerza medida correspondiente (N).
- A es el área de la sección transversal inicial de la probeta (mm²).

Las deformaciones se calculan por:

$$\varepsilon(\%) = \Delta L_0 \cdot 100/L_0$$

Donde:

- ε es el valor de la deformación correspondiente, expresado en porcentaje.
- ΔL_0 es el incremento de la longitud de la probeta entre las marcas de referencia (mm).
- L_0 es la longitud de referencia de la probeta (mm).

El módulo de elasticidad en tracción viene definido por:

$$E_t = (R_2 - R_1) / (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$$

3. Caracterización de los materiales

Donde:

- E es el módulo de elasticidad a tracción (MPa).
- R_1 es el esfuerzo (MPa) medido para una deformación $\epsilon_1 = 0.0005$.
- R_2 es el esfuerzo (MPa) medido para una deformación $\epsilon_2 = 0.0025$.

Las mordazas utilizadas se fijan a la máquina garantizando que la fuerza ejercida sobre la probeta es constante y en dirección longitudinal al eje de la misma según dicta la norma UNE-EN ISO 527-1, "Plásticos. Determinación de las propiedades de tracción. Parte1: Principios generales".

Las probetas utilizadas tienen forma de halterio, como se ha dicho anteriormente, se han utilizado dos tipos de probetas, unas impresas mediante impresión 3D y otras inyectadas, ambas siguen la norma española para el dimensionamiento de probetas en plásticos. Dicha normativa es la UNE-EN ISO 527-2, "Plásticos. Determinación de las propiedades de tracción. Parte 1: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión". Se han ensayado un mínimo de 5 probetas de cada tipo.

3.2.2. Ensayo de dureza

Para realizar este ensayo se ha utilizado un durómetro Shore de JBA S.A., modelo 673-D (Instruments J. Bot, S.A. Barcelona, Spain) con escalas intercambiables tipo A (para materiales blandos y elastómeros) y D (para materiales duros). En este caso la mediación de la dureza se ha llevado a cabo mediante una escala Shore D.

El desarrollo del ensayo de dureza se llevó a cabo de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 868. El ensayo se realiza en cuatro puntos de la superficie de cada probeta.

A continuación, se puede observar una imagen del equipo utilizado para la ejecución de los ensayos de dureza.



Fig. 79. Equipo empleado para los ensayos de dureza Shore

3.3.3. Ensayo de impacto

Para la realización de los ensayos de impacto se ha empleado un equipo Charpy con un péndulo de 1 J de Metrotec S.A. (San Sebastián, Spain), los ensayos se han llevado a cabo

3. Caracterización de los materiales

bajo la norma ISO 179. Se les ha realizado a todas las probetas ensayadas, tanto de los materiales inyectados como los impresos, una entalla, ya que sin ésta las probetas que contenían *Carbon Black* a la mayor concentración no se rompían. Todo esto se verá en el apartado de resultados y discusiones a continuación.



Fig. 80. Equipo utilizado en los ensayos de impacto

3.3.4. Resultados y discusión

A continuación, se van a reagrupar todos los resultados obtenidos referentes a la caracterización mecánica de cada uno de los materiales. Para hacerlo de forma más visual y poder contrastar mejor los resultados, estos se van a desglosar en forma de tabla (Tabla 20).

Tabla 20 Resultados de los ensayos mecánicos

	MATERIAL	Resistencia Max. (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alargamiento (%)	Dureza Shore-D	Impacto (KJ/m ²)
INYECTADAS	INYPLA	58,38 ± 1,18	900,76 ± 61,10	1,80 ± 0,77	69,50 ± 1,29	1,70 ± 0,15
	INYPLA5GRAF	33,87 ± 0,69	764,16 ± 29,67	5,25 ± 1,03	70,38 ± 1,70	2,16 ± 0,01
	INYPLA10GRAF	29,46 ± 0,31	631,48 ± 143,24	5,95 ± 1,98	67,90 ± 1,24	1,94 ± 0,01
	INYPLA5CB	28,86 ± 1,38	870,18 ± 67,56	19,83 ± 4,13	68,00 ± 1,06	2,56 ± 0,16
	INYPLA10CB	32,47 ± 1,54	905,65 ± 63,04	21,17 ± 4,93	67,50 ± 1,15	20,03 ± 0,66
3D	3DPLA	49,41 ± 2,34	808,48 ± 37,66	0,23 ± 0,06	83,60 ± 1,14	2,30 ± 0,13
	3DPLA5GRAF	36,82 ± 2,59	875,00 ± 50,61	1,50 ± 0,36	62,90 ± 1,60	2,24 ± 0,25
	3DPLA10GRAF	26,64 ± 1,59	1106,20 ± 69,55	1,77 ± 0,75	59,00 ± 2,00	2,28 ± 0,25
	3DPLA5CB	37,47 ± 0,51	879,24 ± 76,95	3,93 ± 1,67	63,75 ± 0,96	5,69 ± 0,74
	3DPLA10CB	31,26 ± 18,49	1067,30 ± 73,77	5,05 ± 1,63	68,80 ± 1,30	17,03 ± 0,63

3. Caracterización de los materiales

Para el análisis de los resultados obtenidos, se va a diferenciar, primeramente, entre las probetas obtenidas mediante inyección y las fabricadas mediante impresión 3D. Finalmente se llevará a cabo un análisis comparativo entre los dos tipos de probetas.

En primer lugar, si se observan los resultados obtenidos referentes a las probetas inyectadas, agrupados en la Tabla 20, se puede decir que, en cuanto a la resistencia máxima del PLA virgen respecto a la resistencia del PLA aditivado, se aprecia una disminución de la misma. Esto puede ser debido a que, tanto el Grafeno como el *Carbon Black*, han actuado como agentes rigidizantes de la matriz termoplástica, haciendo que disminuya la resistencia máxima del material, aunque se ha aumentado en gran medida la capacidad de deformación del mismo, lo que puede explicar la disminución del módulo [37].

Si bien, comparando los resultados obtenidos en estas caracterizaciones mecánicas y las imágenes de la morfología obtenida, las cuales se pueden ver en el siguiente apartado, se puede decir que los aditivos presentados en forma de partículas no han conseguido fusionarse de manera óptima en la matriz, se aprecia poca compatibilidad, lo que causa irregularidades en la estructura interna del polímero, ya que se forman grietas o huecos que originan roturas prematuras, con lo que se explica la pérdida de resistencia del material.

En cuanto al Módulo de Young, cabe destacar el valor que se obtiene en el PLA10GRAF. Este es con diferencia el más desfavorable. Esto se puede deber a que los mayores tamaños de partícula junto a la mayor concentración de las mismas dentro de la matriz favorecen la aparición de roturas prematuras por lo que, tal y como se ha dicho anteriormente, disminuye la resistencia del material [38,39].

Si se observan los datos del alargamiento de las probetas, se aprecia una gran diferencia entre los datos del PLA virgen y los datos obtenidos del PLA aditivado. En cuanto al INYPLA5GRAF y el INYPLA10GRAF se aprecia un ligero aumento del alargamiento, que se puede deber a que las partículas de aditivo funcionan como un refuerzo de la matriz termoplástica, ayudando a que el material presente un comportamiento más dúctil a la rotura y, por lo tanto, aunque disminuya su resistencia, aumenta el alargamiento.

En cuanto al INYPLA5CB y al INYPLA10CB, se observa una gran diferencia respecto a las demás muestras, esto se puede deber a que el contenido de nanotubos de Carbono del *Carbon Black* favorece el comportamiento dúctil en el material y, de la misma manera que ocurre con el Grafeno, el aditivo actúa como un refuerzo de la matriz polimérica aumentando el alargamiento de la misma gracias a los nanotubos que permanecen dispuestos en el mismo sentido que el de la fuerza aplicada a la probeta en los ensayos de tracción. Este comportamiento se justifica de mejor manera observando las imágenes de microscopia FESEM y su análisis en el siguiente apartado.

Debido a los métodos de fabricación empleados para aditivar el material base de nuestro estudio, no se garantiza una uniforme dispersión del aditivo dentro de la matriz polimérica, este efecto puede influir en mayor o en menor medida a las propiedades mecánicas de los materiales estudiados. Un ejemplo de ello es la dureza, cuyos valores,

3. Caracterización de los materiales

si se comparan cada una de las muestras, son muy similares. La causa de ello se debe a que existe una gran dificultad a la hora de escoger la zona donde exista una mayor concentración de aditivo, que es la que debería de presentar un comportamiento distinto en comparación con la medición del material sin aditivar, por lo tanto, aunque se realicen varias mediciones en zonas distintas de la probeta siempre predominara el material que compone la matriz, que en este caso es el PLA, lo que proporciona unas lecturas prácticamente idénticas.

Por último, si se observan los datos de los ensayos de impacto, podemos apreciar una gran diferencia de comportamiento entre los distintos materiales y el INYPLA10CB, el cual presenta un valor de absorción de energía bastante alto. Esto, tal y como ocurre si analizamos el alargamiento de las probetas, se puede deber a que el aditivo, formado por nanopartículas de Carbono y nanotubos de Carbono, aportan al material un comportamiento mucho más dúctil, favoreciendo la absorción de energía actuando como ligamento de la matriz. Una explicación de este fenómeno es que, durante la ejecución de los ensayos de impacto, ninguna de las probetas de este material llegaba a romper.

En segundo lugar, si analizamos los datos adquiridos de los ensayos de las probetas impresas mediante impresión 3D, se observa un comportamiento similar al de las probetas inyectadas. Si bien, se puede apreciar que la resistencia máxima es menor en los materiales impresos que en los inyectados, esto puede ser debido a que el método de fabricación por impresión 3D elegido se caracteriza por crear las probetas depositando capas superpuestas de material, lo que crea imperfecciones en la estructura de la probeta, favoreciendo la rotura de la misma ya que la superposición de estas capas no siempre se realiza de manera uniforme.

En cuanto al Módulo de elasticidad de los materiales impresos, se observa cómo no existe una gran diferencia entre los datos de cada uno de los materiales. Exceptuando el 3DPLA5GRAF, los valores son similares. Esto puede ser debido a que las probetas de este material presentan mayores imperfecciones internas, lo que puede influenciar los resultados de las mediciones, ya que, como se ha dicho anteriormente, mediante el método de impresión 3D es muy complicado obtener piezas que presenten una estructura interna similar a la de un sólido, siendo la unión entre cada una de las capas que conforman la pieza las que confieren en mayor medida la resistencia de la misma.

Si se observa la dureza de cada uno de los materiales impresos, se puede apreciar una diferencia notable entre los datos del PLA y el de los demás materiales. Esto se puede deber a que la introducción de partículas al polímero puede dificultar la salida del mismo por el capilar de impresión, lo que puede causar aún más imperfecciones internas dentro de la probeta e incluso la deposición de menor cantidad de material en cada capa debido a la obstrucción del cabezal. Haciendo referencia al apartado 2.4. IMPRESIÓN 3D DE LAS PROEBETAS, en la impresión de las probetas con el material aditivado, se tuvo que limpiar varias veces el cabezal debido a la obstrucción del mismo a causa de la acumulación de aditivo en el capilar.

Respecto a los datos adquiridos de los ensayos de impacto, se puede observar la misma tendencia que en los datos de las probetas inyectadas. Cabe destacar los resultados del 3DPLA10GRAF, donde se observa una mayor absorción de impacto respecto a los

demás materiales impresos, debido a la mayor presencia de nanotubos en la mezcla de matriz y aditivo.

Por último, si comparamos los resultados de los ensayos mecánicos obtenidos entre las probetas inyectadas y las impresas, se aprecian notables diferencias. Una causa de ello se debe a que los métodos de fabricación de las probetas dotan a éstas de diferentes características en su morfología interna, lo que condiciona la respuesta frente a la aplicación de cargas externas.

Como se ha dicho anteriormente, prestando atención a los datos obtenidos mediante el ensayo de tracción, se aprecia un comportamiento mucho más frágil de las probetas impresas frente a las probetas de material inyectado. Esto se debe a la morfología interna de las probetas, y que las impresas presentan muchas más imperfecciones en su estructura debido al sistema de fabricación en capas. Aunque, como se ha dicho anteriormente, los datos de los ensayos en ambos materiales presentan la misma tendencia, apreciándose unas mejoras bastante notables en propiedades mecánicas en las probetas que contienen un 10% de *Carbon Black*.

3.3. Caracterización morfológica

En este apartado se va a proceder al análisis morfológico de cada una de las probetas, inyectadas e impresas. Esta caracterización morfológica se utilizará como refuerzo en las conclusiones obtenidas a partir de los datos de los diferentes ensayos mecánicos realizados y que se han expuesto en el apartado anterior.

La observación de las muestras del apartado 3.2 ha sido realizada mediante un equipo JEOL JSM-6300 (Jeol EE.UU., Peabody), con un voltaje de aceleración de los electrones secundarios de 15kV. Mediante un proceso de "sputtering" se realiza un recubrimiento de oro con un espesor de capa de 5-7 nm en la superficie de las muestras en condiciones de vacío.

3. Caracterización de los materiales



Fig. 81. Equipo de microscopía JEOL utilizado en el estudio morfológico de las probetas

Se ha observado la morfología de la rotura, tras finalizar los ensayos de impacto, de cada uno de los materiales, tanto impresos como inyectados. Se han colocado en un portamuestras cada una de las probetas seleccionadas para su análisis morfológico y se han dispuesto de forma que permitan su estudio mediante el equipo anteriormente descrito. La disposición de las cada una de las muestras en el portamuestras se puede observar en la Fig. 82.

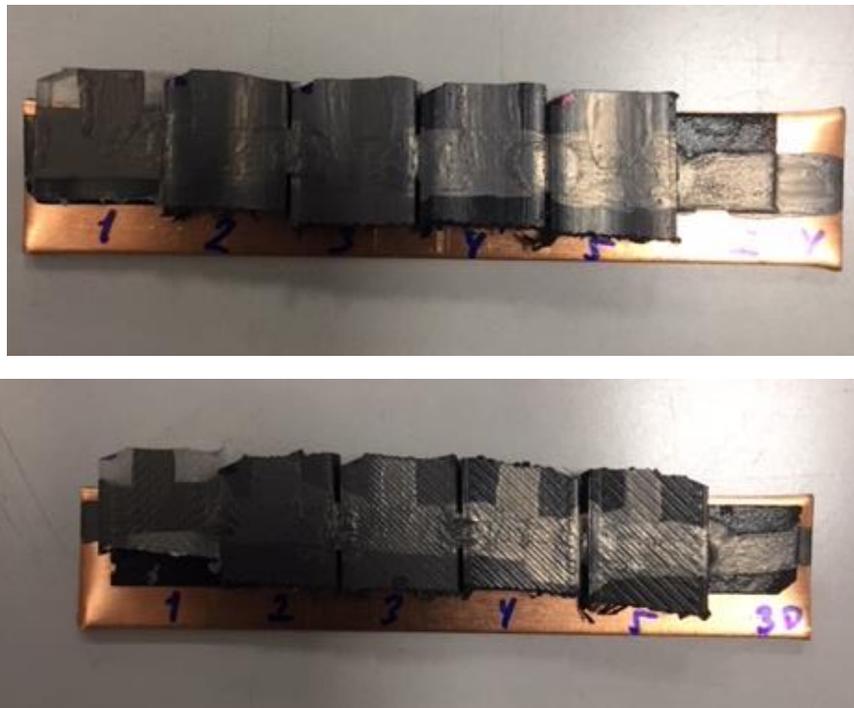


Fig. 82. Porta muestras para la caracterización morfológica de la rotura de las probetas inyectadas (arriba) y de las probetas impresas (abajo)

3. Caracterización de los materiales

De igual manera que en el apartado anterior, en primer lugar, se va a proceder al análisis de la morfología de la rotura de las probetas inyectadas. Seguidamente, analizaremos la rotura de las probetas impresas y, por último, se realizará una comparación entre cada una de las morfologías. Durante el análisis, se hará referencia a los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos.

En primer lugar, en la Fig. 83 se puede apreciar la morfología de la rotura del PLA. Tal y como se puede observar se trata de una rotura limpia y de carácter frágil, característica de este material.

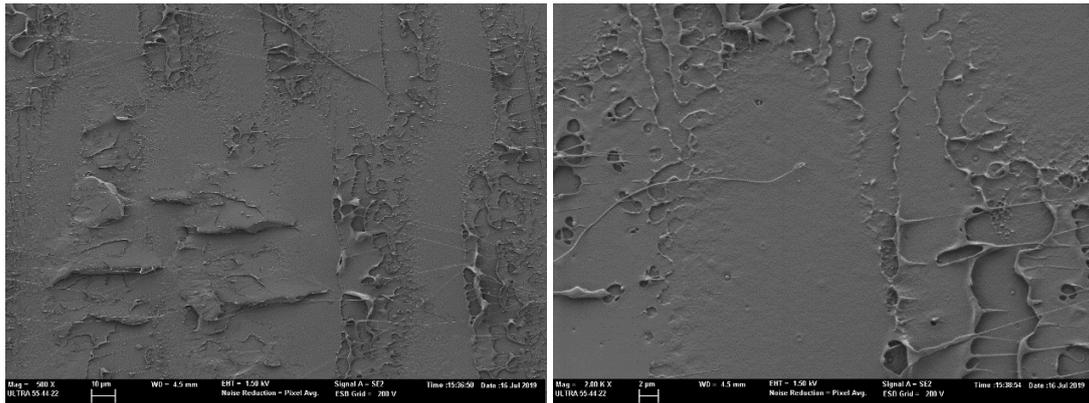


Fig. 83. Morfología de la rotura de la probeta de INYPLA

Como se puede ver, no se observa ningún tipo de imperfección en la zona de la rotura, ya que en este caso no se ha introducido ningún aditivo dentro de la matriz termoplástica. Al contrario que ocurre con los demás materiales cuya morfología aparece a continuación.

3. Caracterización de los materiales

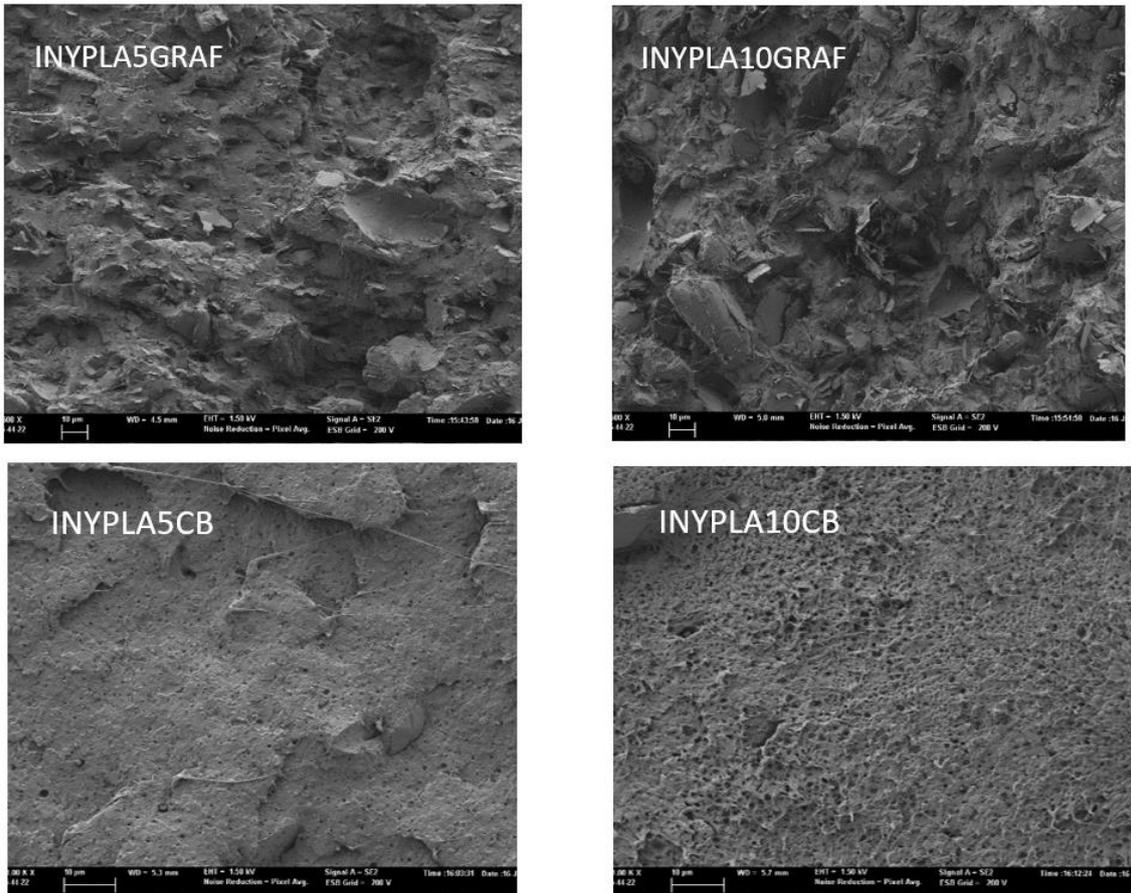


Fig. 84. Comparación de la morfología de la fractura de las probetas de INYPLA5GRAF, INYPLA10GRAF, INYPLA5CB y INYPLA10CB

Como se puede observar, los diferentes aditivos interactúan con la matriz polimérica de forma distinta, lo que causa una variación en las propiedades de cada material. Observando la interacción fase matriz (Fig. 84) del INYPLA5GRAF y el INYPLA10GRAF, se puede ver que tanto aditivo como matriz se han compatibilizado de manera uniforme, a simple vista no se aprecia una entrecara. Por el contrario, si se observan las imágenes referentes al INYPLA5CB y al INYPLA10CB, podemos apreciar una interface muy marcada. El aditivo forma pequeños huecos en la estructura de la matriz acumulándose en ellos formando pequeñas aglomeraciones de partículas, como se puede apreciar en la Fig. 85.

3. Caracterización de los materiales

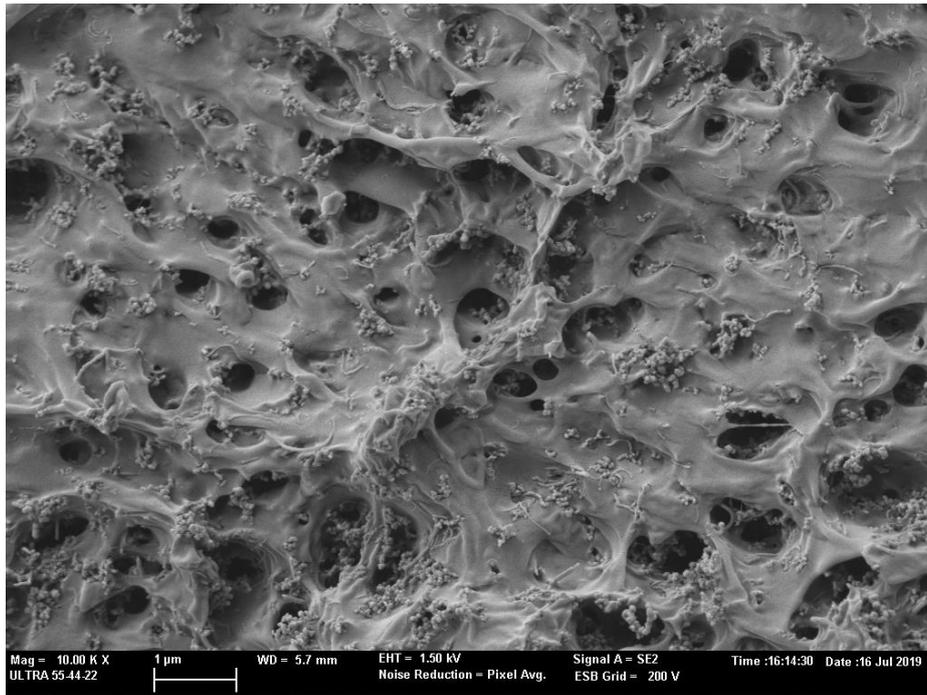


Fig. 85. Detalle de la morfología de la probeta de INYPLA10CB

Además de la disposición de las partículas de aditivo en la matriz polimérica, mediante estas imágenes, también se puede comprobar el tamaño de las mismas. Lo que, como se ha dicho en el apartado 3.2, puede influir en las características mecánicas de los materiales, formando pequeñas grietas que, actuando como concentradores de tensiones, provocan la rotura prematura de las probetas. De este modo se puede explicar el comportamiento, más frágil de las probetas que contienen Grafeno, cuyo tamaño de partícula es mayor, frente a las probetas que contienen *Carbon Black* (Fig.86).

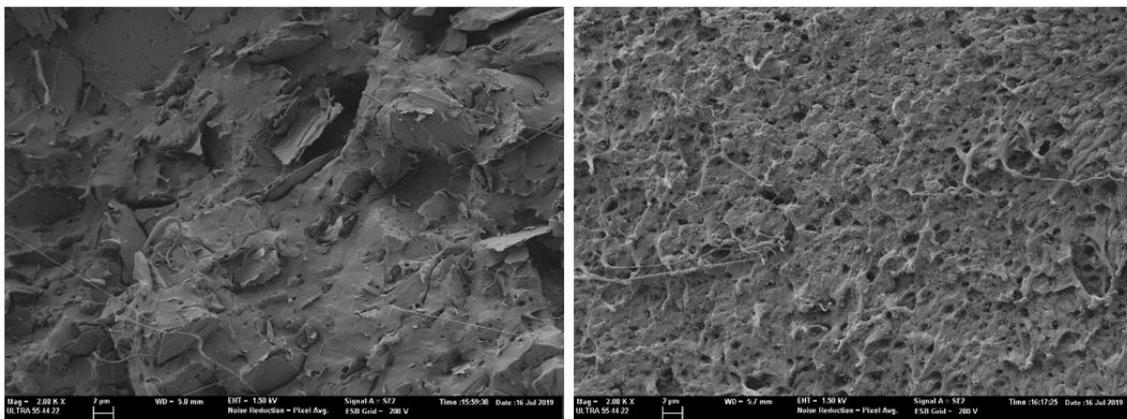


Fig.86. Partículas de Grafeno (izquierda) frente a las partículas de Carbon Black (derecha) dentro de la matriz polimérica

Otro de los aspectos clave a destacar, es la dispersión de las partículas de aditivo dentro de la matriz. En este caso el método de fabricación de la granza de material aditivado es el compounding, en el cual, la mezcla de polímero base y aditivo se ha realizado de forma física y, posteriormente, se ha introducido en la extrusora para formar la granza aditivada. Este método de obtención de las muestras no garantiza una correcta dispersión de las partículas en la mezcla, por lo que la homogeneidad de las diferentes

3. Caracterización de los materiales

diluciones no es del todo completa. Esto puede influir en el comportamiento del material frente a cargas externas, ya que existen zonas en las que la cantidad de aditivo es menor y zonas en las que es mayor.

El método de postprocesamiento del material elegido para crear las probetas es el de inyección. Este método tampoco garantiza una dispersión homogénea del aditivo dentro de la matriz polimérica (Fig. 87). A esto se suma la posibilidad de obtener pequeñas imperfecciones internas debido a la contracción irregular del material dentro del molde, en caso de no haber inyectado suficiente material en el proceso. Durante los ensayos mecánicos se han encontrado varias probetas que presentaban estas imperfecciones y por lo tanto se han tenido que descartar.

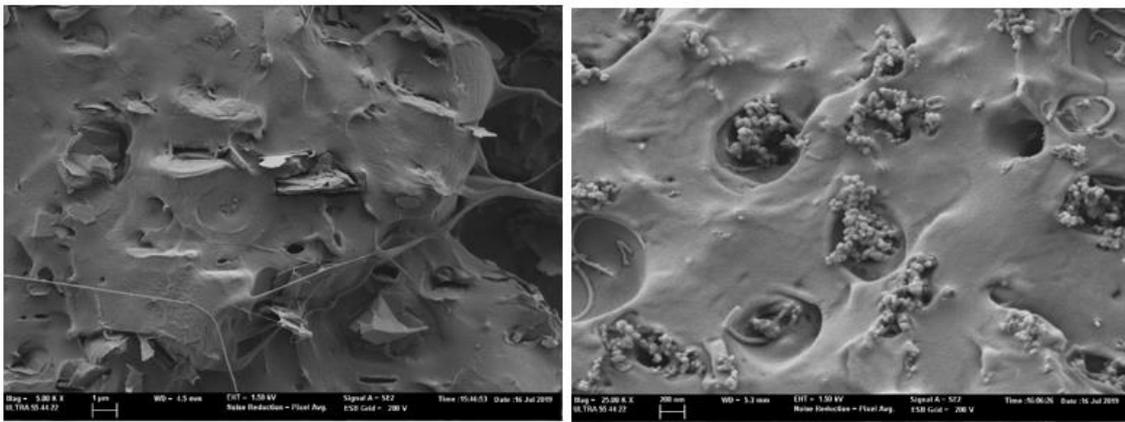


Fig. 87. Detalle de dispersión de las partículas de aditivo en las muestras INYPLA5CB (derecha) y INYPLA5GRAF (izquierda)

Además de la dispersión de las partículas de aditivo, la forma de las mismas también influye en las características finales del material. Si se observan las imágenes (Fig. 87. Detalle de dispersión de las partículas de aditivo en las muestras INYPLA5CB (derecha) y INYPLA5GRAF (izquierda) Fig. 87), se puede ver una gran diferencia entre la forma y el tamaño de las partículas de Grafeno frente las partículas de *Carbon Black*.

Como su propio nombre indica, las partículas de Grafeno están dispuestas en forma de placas muy finas, lo que ayuda a que se presente una mejor interacción entre la matriz y el aditivo, aunque la entrecara está repleta de grietas y hendiduras afiladas, lo que produce un mayor número de concentradores de tensiones, causando fragilidad en la rotura del material [16,19,20].

Por el contrario, el *Carbon Black*, está formado por pequeñas partículas esféricas de Carbono súper conductor y nanotubos de Carbono. Esta tipología de partículas, favorece la acumulación de las mismas en pequeños grupos (Fig. 87) que forman pequeños huecos en la estructura interna del material. Obviamente, también se generan concentradores de tensiones debido a este fenómeno, pero su efecto es mucho menor que en el caso del Grafeno. Además, la presencia de nanotubos, juega un papel importante, ya que se fusionan muy bien con la matriz y actúan como pequeñas fibras de refuerzo aumentando la resistencia y la ductilidad del material.

3. Caracterización de los materiales

En segundo lugar, se van a analizar las morfologías de la rotura de las probetas impresas y se van a contrastar con los resultados obtenidos en el apartado 3.2 referente a las propiedades mecánicas con el fin de reforzar los argumentos citados en dicho apartado.

Como se ha hecho anteriormente, primeramente, se va a analizar la fractura de las probetas de PLA, cuya morfología aparece en la Fig. 88 y se contrastará con la fractura de los demás materiales.

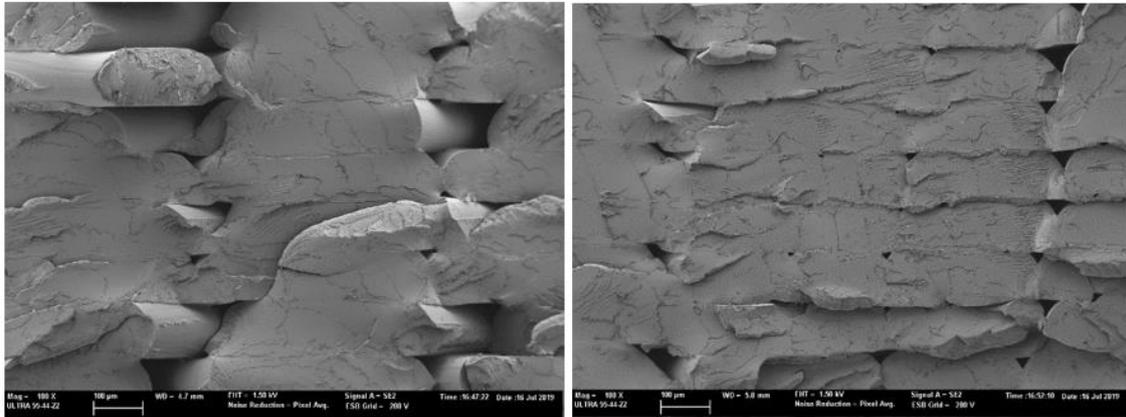


Fig. 88. Morfología de la fractura de las probetas 3DPLA

Si se observa la Fig. 88, se puede ver cada una de las capas que conforman la probeta. Estas capas son fruto de la metodología de fabricación empleada para crear las estas probetas. Como se ha dicho anteriormente, el método de impresión 3D empleado, forma la pieza superponiendo capas delgadas de material. Obviamente, mediante este método de fabricación obtenemos probetas con más irregularidades internas que pueden influir en las propiedades mecánicas de las mismas.

Además de las imperfecciones observadas, síntoma del método de fabricación, también se pueden observar pequeños surcos y crestas características de una rotura frágil. Si bien el material, aunque esté fabricado por un método distinto al de la inyección, no deja de comportarse como una pieza sólida de PLA, de ahí su característico comportamiento frágil.

3. Caracterización de los materiales

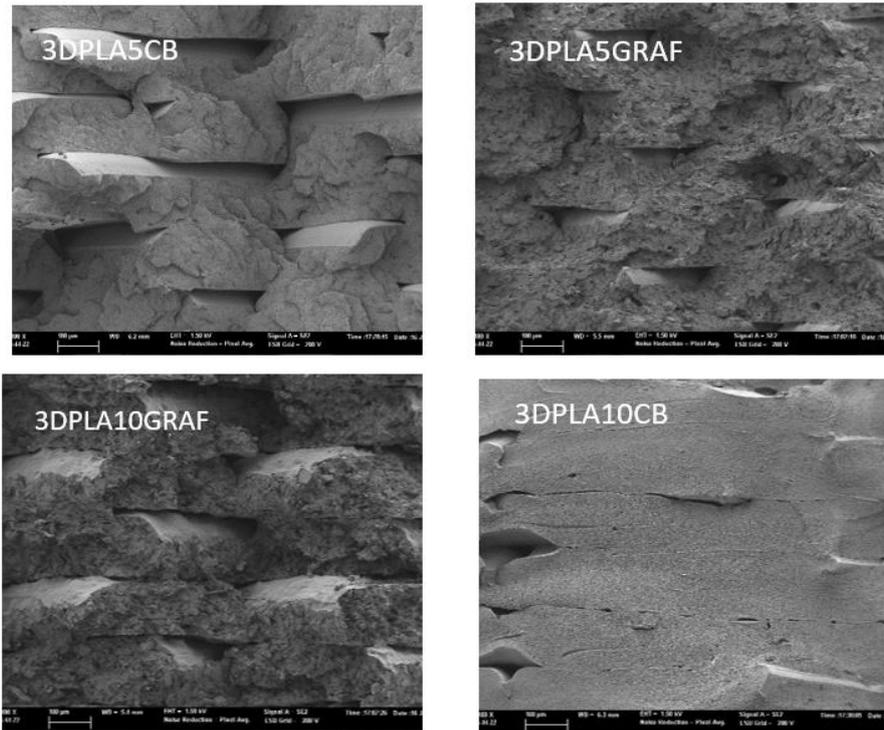


Fig. 89. Comparativa de la morfología de la fractura de las probetas de 3DPLA5GRAF, 3DPLA10GRAF, 2DPLA5CB y 3DPLA10CB

Como se puede apreciar en la Fig. 89, la dispersión de las partículas de aditivo en la matriz polimérica en las probetas impresas es bastante uniforme y homogénea. Esto se puede deber a que los métodos de postprocesamiento llevados a cabo hasta la realización de las probetas influyen en la deposición de las partículas por el interior del polímero. Esto se debe a que, al forzar el flujo de la masa fundida de polímero y aditivo, internamente, las partículas se ordenan en la dirección del flujo. De esta manera, al hacer pasar el polímero por el orificio de salida del cabezal del equipo de monofilamento (ver apartado 2.3), lo que se consigue es ordenar las partículas en el sentido de la fluencia del polímero. Este efecto se intensifica al fabricar las probetas mediante la impresión 3D (ver apartado 2.4), ya que se fuerza al polímero a pasar por un capilar de tamaño reducido, lo que ordena aún más las partículas dentro de la matriz.

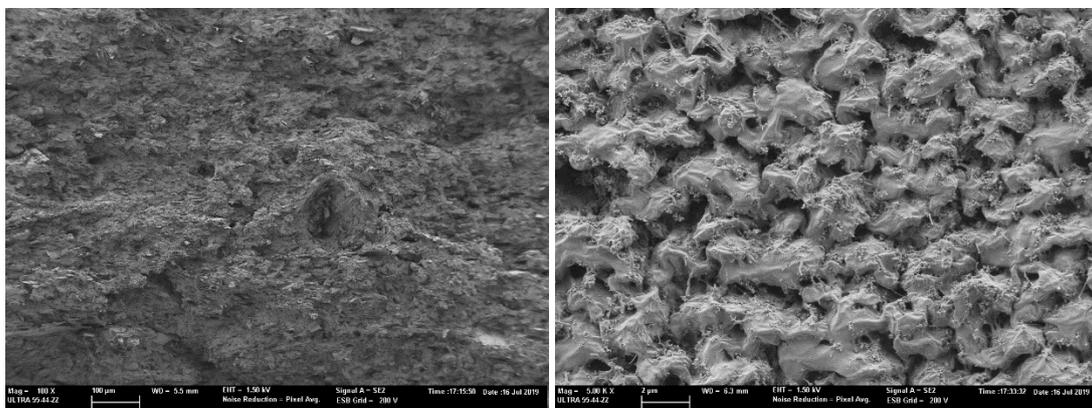


Fig. 90. Morfología de la fractura de las probetas de 3DPLA10GRAF (izquierda) y 3DPLA10CB (derecha).

Si comparamos los resultados de las probetas impresas con las probetas inyectadas, se puede observar que, tanto el factor de la dispersión como la homogeneidad de la disposición de las partículas de aditivo dentro de la matriz polimérica, es la causa de que en los resultados de los ensayos mecánicos se observe una ligera superioridad de las probetas impresas en cuanto a la resistencia máxima y el módulo de Young, ya que la orientación de dichas partículas en la matriz, favorece el refuerzo de la misma, pese a las imperfecciones causadas por el método de fabricación de las probetas.

3.4 Caracterización térmica

En cuanto a la caracterización térmica de los materiales, se ha llevado a cabo un DSC de la grana de cada tipo de material, con el fin de conocer las propiedades térmicas de cada muestra y contrastarlas con el polímero base, que en este caso es el PLA.

Los ensayos DSC se han llevado a cabo mediante un equipo de la empresa Mettler-Toledo 821 (Schwerzenbach, Switzerland), la media de peso de las muestras introducidas se encuentra entre 5-7 mg. se han llevado a cabo varios ciclos de calentamiento y enfriamiento para realizar la medición, concretamente se ha expuesto a cada muestra a un ciclo de calentamiento inicial desde 30°C a 200°C, seguido de un ciclo de enfriamiento llevando la muestra a 0°C y finalmente se aplica otro ciclo de calentamiento elevando la temperatura hasta los 350°C, utilizando para cada uno de los ciclos una velocidad de enfriamiento y calentamiento de 10°C/min. Todas las mediciones se han llevado a cabo utilizando una atmósfera inerte de Nitrógeno (N), por lo que no aparece degradación de la muestra.

A continuación, en la Fig. 91 se exponen los gráficos correspondientes a las curvas de los ensayos DSC de cada una de las muestras. Seguidos de una tabla donde se recogen cada uno de los datos más relevantes de las mediciones.

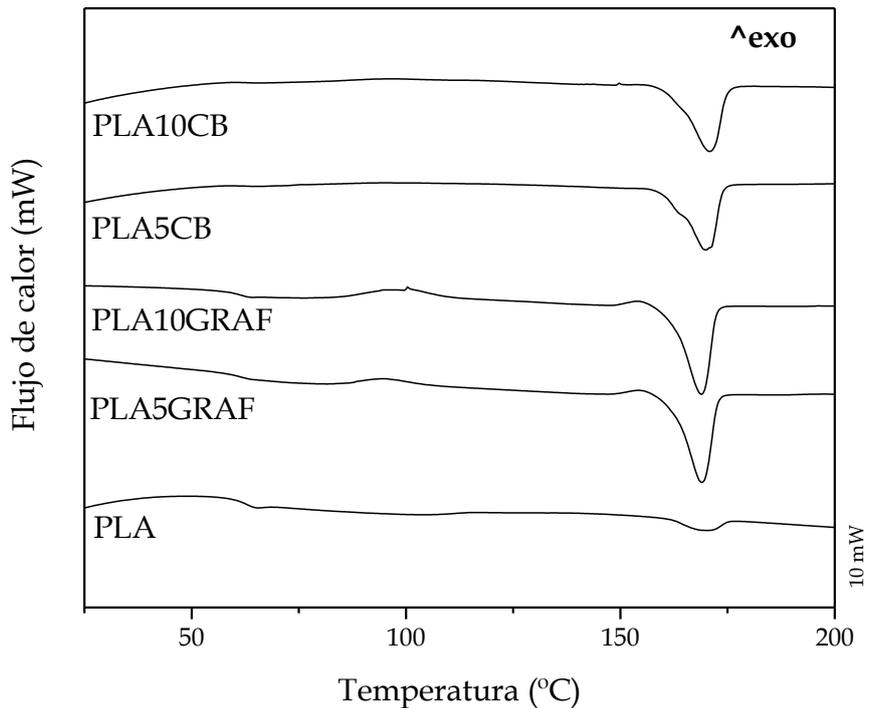


Fig. 91. Gráfico de las curvas DSC de cada una de las muestras ensayadas.

Si se observa el gráfico (Fig. 91), se puede apreciar un ligero aumento del pico endotérmico de fusión de las muestras que contienen aditivo frente a la muestra de PLA virgen. El PLA utilizado, es específico para la impresión 3D, como se ha mencionado en la introducción, es bastante amorfo. De esta manera, el material ofrece un mejor comportamiento en lo que se refiere a la procesabilidad. La introducción de estos aditivos puede haber causado puntos de nucleación en la estructura del polímero y haber aumentado su cristalinidad [40].

En cuanto a la cristalización de cada uno de los materiales, en la Tabla 21 se pueden observar los valores de la entalpía de cada uno de ellos. Mediante la fórmula inferior se ha calculado el grado de cristalinidad correspondiente a cada muestra.

$$X_c = \left[\frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 \cdot (1 - w)} \right] \cdot 100$$

Donde ΔH_m y ΔH_{cc} ($J g^{-1}$) corresponden a la entalpía de la cristalización en frío y en caliente respectivamente. ΔH_m^0 ($J g^{-1}$) es un valor teórico de la cristalinidad completa del PLA. Se ha utilizado el valor de $93.0 J g^{-1}$ tal y como se usa en las referencias del estudio [43] y la w indica la fracción del peso de los aditivos o cargas de las formulaciones del PLA.

3. Caracterización de los materiales

Tabla 21 Propiedades térmicas de las muestras ensayadas

MATERIAL	T_m (°C)	ΔH_{cc} (J g ⁻¹)	ΔH_m (J g ⁻¹)	X_c (J g ⁻¹)
PLA	169.2 ± 1.5	-	7.1 ± 0.3	7.6 ± 0.3
PLA5GRAF	168.5 ± 1.2	2.7 ± 0.2	38.9 ± 1.4	40.9 ± 0.8
PLA10GRAF	168.4 ± 0.9	7.6 ± 0.3	40.8 ± 1.3	39.7 ± 0.7
PLA5CB	169.9 ± 1.2	-	34.0 ± 1.2	38.5 ± 0.8
PLA10CB	170.6 ± 1.1	-	33.5 ± 1.4	40.4 ± 0.8

Si se observa la Tabla 21, se puede ver como la cristalinidad del PLA se ve bastante afectada por la introducción de los aditivos, especialmente al tratarse del *Carbon Black* al 10%.

3.5. Caracterización termomecánica

En este apartado se va a hablar del comportamiento dinámico de cada uno de los materiales caracterizados en este estudio. Para realizar dicho ensayo se han llevado a cabo Ensayos Termo Dinámicos (DMA) de cada uno de los materiales diferenciando entre probetas impresas e inyectadas. El equipo que se ha empleado para realizar los ensayos es el DMA1 analizador dinámico de Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland), equipado con un portamuestras para ensayos flexurales.

Las muestras cuentan con las dimensiones de 20 × 6 × 2.7 mm³ y se analizan en un rango de temperatura de 30 a 140 °C, con un incremento de temperatura constante durante el ensayo de 2 °C min⁻¹. La frecuencia seleccionada para los ensayos es de 1 Hz, mientras que la deformación flexural máxima es de 10 μm.

Tal y como se ha hecho en los anteriores apartados de caracterización, en primer lugar, se va a diferenciar entre los resultados de las probetas impresas y las inyectadas, para seguidamente comparar los aspectos más relevantes entre ellas.

A continuación, se pueden ver las gráficas correspondientes al módulo de almacenamiento (G') de cada uno de los materiales inyectados.

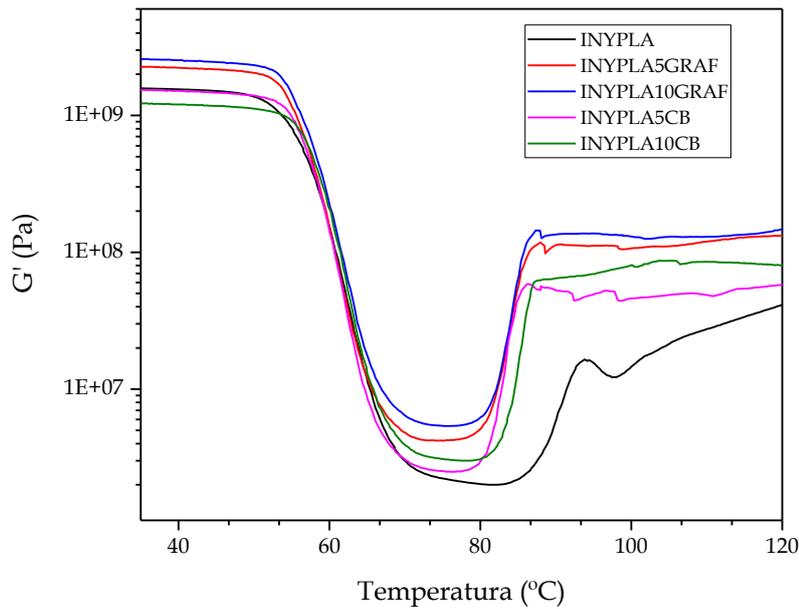


Fig. 92. Gráfico del módulo de almacenamiento (G') de las probetas inyectadas

El módulo de almacenamiento (G'), hace referencia al cociente entre la tensión que se aplica a la muestra y la deformación que esta presenta. Cuanto mayor sea el valor de la G' , mayor tensión es capaz de soportar el material produciéndose una menor deformación del mismo, es decir, el material es más rígido y se comporta como un sólido elástico.

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, si se observa el gráfico de la Fig. 92, se aprecia un mayor módulo de almacenamiento en las muestras que presentan Grafeno. Por el contrario, en las muestras que contienen *Carbon Black*, se aprecia una leve disminución del módulo de almacenamiento. Esto significa que la aditivación del PLA con las partículas de Grafeno producen un efecto rigidizante en el polímero, que puede ser debido al mayor tamaño y a la forma de las mismas.

A medida que se acerca la temperatura de transición vítrea (T_g) o de reblandecimiento del material, se aprecia una gran disminución del módulo de almacenamiento, causada por la transición de sólido elástico a líquido viscoso en el comportamiento del material.

Pasada la barrera de los 80 °C la G' de las muestras vuelve a aumentar ligeramente, causa de la cristalización del PLA que forma la matriz de las muestras. En este punto, se puede ver como las muestras aditivadas presentan, todavía, un mayor módulo, llegando a su punto máximo antes que el del material virgen, lo que verifica la rigidización del material [41,42].

3. Caracterización de los materiales

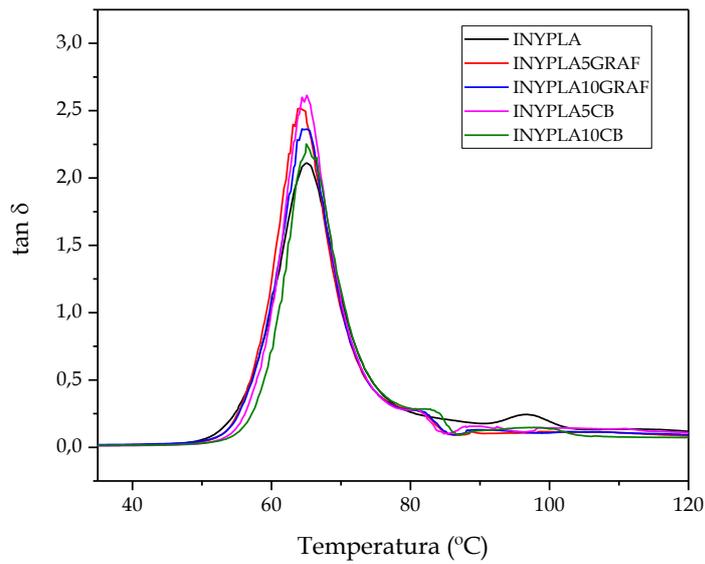


Fig. 93. Gráfico del ángulo de desfase ($\tan \delta$) de las probetas inyectadas

En cuanto a los resultados de los valores del ángulo de desfase δ , no se aprecia gran diferencia entre las muestras de los materiales aditivados y el PLA virgen, al menos en lo que se refiere a las probetas impresas.

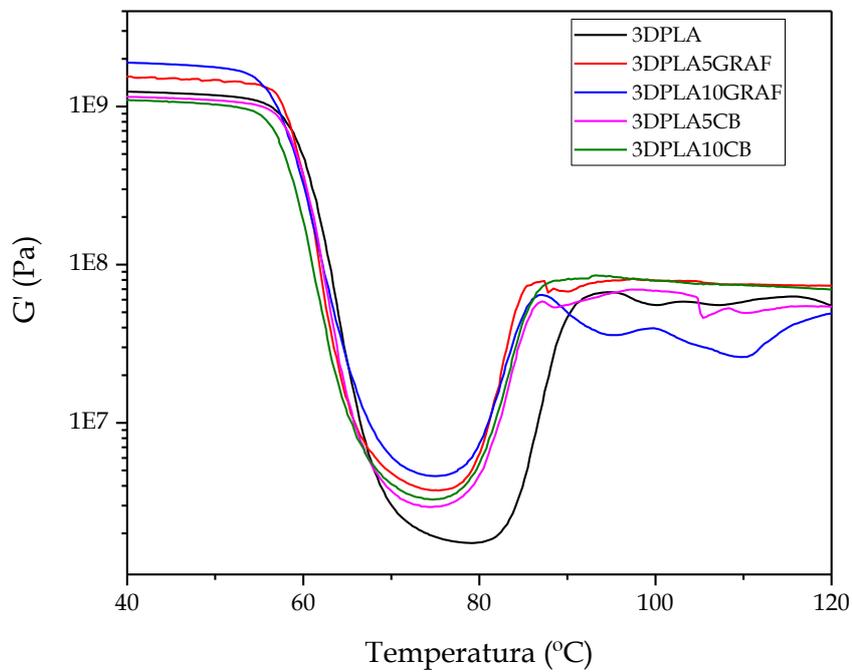


Fig. 94. Gráfico del módulo de almacenamiento (G') de las probetas impresas

3. Caracterización de los materiales

En cuanto a los resultados obtenidos en la caracterización termodinámica de las muestras impresas, si se observa la Fig. 94, se puede ver que, las muestras que contiene Grafeno son las que presentan un mayor módulo de almacenamiento y por lo tanto son las que presentan una mayor rigidez.

Del mismo modo que ocurre con las muestras impresas, se aprecia una rigidización del material incluso cuando se sobrepasa la T_g .

Pasado el punto de los 80 °C, se aprecia que, a diferencia de lo que ocurre en las muestras impresas, el valor del módulo de almacenamiento, se estabiliza de manera más uniforme entre las muestras, esto se puede deber a la mejor dispersión de los diferentes aditivos dentro de las probetas, lo que garantiza una lectura más homogénea y fiable de los datos.

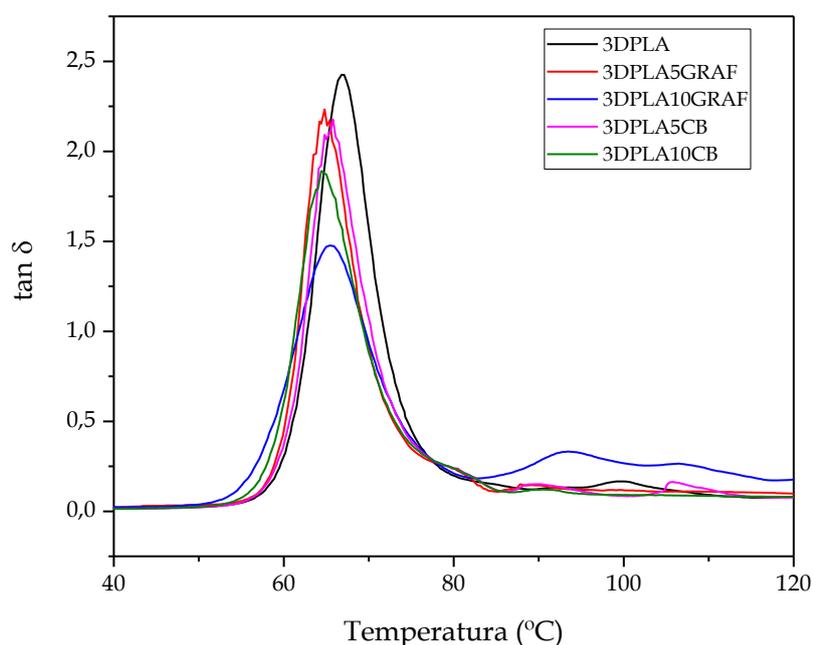


Fig. 95. Gráfico del ángulo de desfase ($\tan \delta$) de las probetas impresas

En la Fig. 95, se puede observar el gráfico correspondiente a los datos de la $\tan \delta$. Estos datos corroboran lo mencionado anteriormente sobre el comportamiento de las diferentes muestras.

Se aprecia una gran diferencia entre el comportamiento del polímero virgen y el de las muestras de polímero aditivado, haciéndose más notable en las muestras que contienen un 10% de aditivo en ambos casos.

Además, si se compara los resultados obtenidos en las muestras impresas sobre las muestras inyectadas, se puede ver como las primeras presentan un comportamiento más acorde con los datos obtenidos de los diferentes ensayos realizados a lo largo del estudio. Esto, como se ha comentado anteriormente, se puede deber a la mejor homogeneidad y a la mejor dispersión de las partículas de aditivo en las probetas, lo que garantiza una lectura más fiable de los datos.

3. Caracterización de los materiales

Por último, si comparamos los datos obtenidos de la $\tan \delta$ entre los dos tipos de probetas, se aprecia una ligera disminución del valor de la misma en las muestras impresas. Esto se puede deber, además de a la dispersión del aditivo, a que la direccionalidad de las partículas e incluso de las capas de material formadas durante la impresión de las muestras influya en que el comportamiento del material se semeje más a un sólido elástico y, por lo tanto, presente una mayor resistencia frente a la deformación.

4. Conclusiones

4.1. Conclusiones generales

4.1.1 Conclusiones de la fabricación de los diferentes materiales

En primer lugar, en cuanto a la elección de los materiales para el estudio, la principal razón de su elección fue teniendo en cuenta el método de fabricación más desfavorable que se iba a utilizar para realizar las probetas de cada muestra. Concretamente, el método de impresión 3D, este se encuentra limitado por el uso de ciertos materiales, debido, sobre todo, a sus propiedades térmicas y a sus propiedades viscosas y de fluidez.

Uno de los materiales más utilizados en el ámbito de la impresión 3D es el PLA, es por esto que se decidió utilizar éste para el estudio, concretamente el PLA3D85 de NatureWorks. Además, el uso de polímeros de carácter Bio está en auge y sus propiedades han sido muy estudiadas durante los últimos años por lo que lo convertían en un candidato ideal para realizar este estudio.

En cuanto a los aditivos, los *GNP's* y el *Carbon Black* de *US Research Nanomaterials*, el carácter económico también se ha hecho notar y debido al elevado precio que presentan estos tipos de compuestos se ha tenido que buscar la opción idónea dentro de lo económicamente posible. La facilidad de contacto con el proveedor y la calidad frente al precio del material solicitado ha sido un gran condicionante para la elección de estos compuestos. Cabe decir que, pese a no ser de la mejor calidad, cumplen con las expectativas propuestas y proporcionan datos relevantes para este estudio y los posteriores que se puedan ver beneficiados de estos resultados.

En segundo lugar, si se hace referencia a la fabricación de los diferentes compunds, la procesabilidad del PLA está más que probada. Si bien, el pequeño tamaño de las partículas y su peligro de manipulación ha supuesto un reto. Se han extremado las precauciones para su manipulación desde su mezclado con el polímero base, hasta la fabricación de los compounds, ya que esta es la fase del proceso de fabricación en la que existe el mayor riesgo de contacto con estas nanopartículas [44].

En cuanto a las fases de fabricación anteriores a la impresión e inyección de las probetas, no se han encontrado problemas con los materiales, por lo general la obtención de la grana y del monofilamento del material siguió el plan previsto.

En tercer lugar, en lo referente a la fabricación de las probetas, se encontraron problemas a la hora de imprimir alguna de las muestras, sobre todo las de aquellos materiales que presentaban un mayor porcentaje de aditivo. Tal y como se ha dicho en el apartado de la impresión, la acumulación de partículas de aditivo en el capilar del cabezal de impresión fue un problema que se contempló al principio del estudio y fue causa de algunos fallos de impresión, lo que supuso la retirada y limpieza del mismo cabezal de impresión para poder continuar con la fabricación.

4.1.2 Conclusiones de la caracterización de los materiales

En cuanto a los resultados obtenidos mediante los diferentes ensayos, tanto mecánicos, como morfológicos y térmicos, cabe resaltar una gran diferencia de comportamiento entre las muestras de polímero virgen (PLA) y las muestras de las mezclas de polímero

4. Conclusiones

con los diferentes aditivos. Esto se ve, sobre todo, cuando se trata de las muestras que contienen la mayor cantidad de aditivo (10%).

Si se hace referencia al comportamiento mecánico, se observa que el PLA adquiere una mayor rigidez al mezclarse con el aditivo en base de Grafeno, debido a que el tamaño y la forma de las partículas crea una estructura interna frágil y quebradiza, aunque se mejora notablemente la capacidad de deformación del material virgen.

También cabe destacar que la adición de estos compuestos al PLA, en el caso del Grafeno y en el del *Carbon Black*, aumentan el alargamiento y la absorción de energía al impacto del mismo. Aunque se generan imperfecciones en su estructura interna, forman un refuerzo de la matriz a modo de nanocomposite que mejora el comportamiento a la tracción. Este efecto se intensifica con el uso del aditivo basado en el *Carbon Black*, ya que su contenido en nanotubos de Carbono incrementa el refuerzo de la matriz a modo de “nanofibras” que, si se encuentran orientadas en la dirección del esfuerzo proporcionan una mayor capacidad de deformación al material.

Seguidamente, haciendo referencia a los ensayos térmicos (DSC) y termodinámicos (DMA), se observa como la incorporación de estos aditivos aumenta el módulo de almacenamiento G' del PLA, incluso llegando a ser superior en la zona de reblandecimiento del material, lo que corrobora la idea de la rigidización y además de que se aumenta el grado de cristalización. Este efecto se ve intensificado en las muestras de 3D10GRAF, ya que, adicionalmente, los valores del ángulo δ son mucho menores si los comparamos con los de las otras muestras.

En cuanto a la conductividad de las muestras, se aprecia una mejora en las propiedades resistivas respecto al PLA. Si se observan los resultados se puede ver que los datos de la medición en las probetas de INYPLA10CB muestran que tiene una resistencia mucho menor que la del polímero virgen, si se tiene en cuenta el orden de magnitud en que se está trabajando. Aun así, no se aprecia que la aditivación del PLA con estos compuestos obtenga como resultado un polímero conductor, al menos en las cantidades dosificadas en este estudio y utilizando el método de toma de datos descrito en el apartado de la conductividad.

Por último, se puede mencionar que los métodos de fabricación elegidos, inyección e impresión 3D en este caso, pueden llegar a influir en el comportamiento de las muestras. Esto se debe a que, como se ha mencionado en los apartados anteriores, la dispersión de las partículas de aditivo es más o menos homogénea según que método de fabricación se utilice. Haciendo referencia a las imágenes de la morfología de la rotura de las muestras, se observa que mediante la impresión 3D se consigue una dispersión más homogénea del aditivo dentro del polímero que utilizando la inyección. Una falta de homogeneidad en la mezcla podría ocasionar lecturas de datos falseadas durante la caracterización de los materiales.

Referencias

[1] Wendel, B., D. Rietzel, F. Kuehnlein, R. Feulner, G. Huelder, and E.Schmachtenberg "Additive Processing of Polymers" *Macromolecular Materials and Engineering*, (2008), 293, 799-809. Times cited: 141

[2]<https://es.3dsystems.com/on-demand-manufacturing/selective-laser-sintering/materials>

[3]<http://3dprintingindustry.com/2014/10/31/3d-printed-textiles-bradley-rothenberg/>. See the Incredible 3D Printed Textiles of Bradley Rothenberg. 2014

[4] <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/additive-manufacturing-technologies-overview>

[5] <http://www.arcam.com/technology/products/>

[6]<http://www.exone.com/Resources/Technology-Overview/What-is-Binder-Jetting>. Binder Jetting

[7] <https://www.bintoa.com/directed-energy-deposition/>

[8] Villagomez, M.L.Q., L.A.A. Caracheo, G.R. Mondragón, and R.R. Castro; "Revisión del estado del arte de la fabricación de multimateriales por medio de impresión 3D". Pistas Educativas, (2017).

[9] Wijk, A.v. and I.v. Wijk, 3D printing with biomaterials. 2015. Wu, W., P. Geng, G. Li, D. Zhao, H. Zhang, and J. Zhao. "Influence of Layer Thickness and Raster Angle on the Mechanical Properties of 3D-Printed PEEK and a Comparative Mechanical Study between PEEK and ABS" *Materials*, (2015), 8, 5834-5846.

[10] Kumar, S. and J.P. Kruth. "Composites by rapid prototyping technology" *Materials & Design*, (2010), 31, 850-856. Times cited: 289

[11] Carneiro, O.S., A.F. Silva, and R. Gomes "Fused deposition modeling with polypropylene" *Materials & Design*, (2015), 83, 768-776.

Times cited: 91

[12] Kaveh, M., M. Badrossamay, E. Foroozmehr, and A.H. Etefagh "Optimization of the printing parameters affecting dimensional accuracy and internal cavity for HIPS material used in fused deposition modeling processes". *Journal of Materials Processing Technology*, (2015), 226, 280-286.

Times cited: 20

[13] Wu, W., P. Geng, G. Li, D. Zhao, H. Zhang, and J. Zhao. "Influence of Layer Thickness and Raster Angle on the Mechanical Properties of 3D-Printed PEEK and a Comparative Mechanical Study between PEEK and ABS". *Materials*, (2015), 8, 5834-5846.

- [14] Miguel Ángel Caminero, Jesús Miguel Chacón, Eustaquio García-Plaza, Pedro José Núñez, José María Reverte 2 and Jean Paul Becar. Additive Manufacturing of PLA-Based Composites Using Fused Filament Fabrication: Effect of Graphene Nanoplatelet Reinforcement on Mechanical Properties, Dimensional Accuracy and Texture. *Polymers*. (2019)
- [15] Kun Fu, Yonggang Yao , Jiaqi Dai , and Liangbing Hu. Progress in 3D Printing of Carbon Materials for Energy-Related Applications. *Advanced Materials*. (2017).
- [16] Jiapeng Long ,¹ Sanxi Li,¹ Jiaming Liang,² Zhiguo Wang,³ Bing Liang. Preparation and Characterization of Graphene Oxide and It Application as a Reinforcement in Polypropylene Composites. *Polymer Composites/Volume 40*. (2018).
- [17] Sima Kashi a, Rahul K. Gupta, Thomas Baumb, Nhol Koa, Sati N. Bhattacharya. Morphology, electromagnetic properties and electromagnetic interference shielding performance of poly lactide/graphene nanoplatelet nanocomposites. *Materials & Design*, Volume 95. (2016).
- [18] Atefeh Fathi, Kianoosh Hatami, Brian P. Grady. Effect of *Carbon Black* Structure on Low-Strain Conductivity of Polypropylene and Low-Density Polyethylene Composites. *Polymer Engineering & Science*. (2012).
- [19] Yuqing Gao, Olivier T. Picot, Emiliano Bilotti, Ton Peijs. Influence of Filler Size on the Properties of Poly (lactic acid) (PLA)/Graphene Nanoplatelet (GNP) Nanocomposites. *European Polymer Journal*. (2016)
- [20] Roberto Scaffaro, Luigi Botta, Andrea Maio, Giuseppe Gallo. PLA Graphene Nanoplatelets nanocomposites: Physical properties and release kinetics of an antimicrobial agent. *Composites Part B: Engineering*. (2016)
- [21] Alberto Bianco, Hui-Ming Cheng, Toshiaki Enoki, Yury Gogotsi, Robert H. Hurt, Nikhil Koratkar, Takashi Kyotani, Marc Monthieux, Chong Rae Park, Juan M.D. Tascon, Jin Zhang, All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional Carbon materials, *Carbon*, Volume 65, Pages 1-6, (2013)
- [22] I. Chasiotis, Q. Chen, G. M. Odegard, T. S. Gates, "Structure-property relationships in polymer al mechanics, Vol. 45, Issue 6 , (2005).
- [23] Zunfeng Liu, Gang Bai, Yi Huang, "Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled Carbon nanotube/polyurethane composites", *Carbon* 45, pp. 821-827, (2007).
- [24] B Galindo et al 2014 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 64 012008 doi:10.1088/1757-899X/64/1/012008
- [25] T. Ramanathan , A. A. Abdala , S. Stankovich , D. A. Dikin , M. Herrera-Alonso , R. D. Piner , D. H. Adamson , H. C. Schniepp , X. Chen , R. S. Ruoff , S. T. Nguyen , I. A. Aksay , R. K. Prud'Homme & L. C. Brinson, "Functionalized graphene sheets for polymer Nanocomposites". *Nature Nanotechnology* 3, (2008)

- [26] H Kim, Christopher W. Macosko, "Processing-property relationships of polyCarbonate/graphene composites" *Polymer*, Vol 50, pp.3797-3809, (2009).
- [27] Kalaitzidou, K., H. Fukushima, and L.T. Drzal, "Multifunctional Polypropylene Composites Produced by Incorporation of Exfoliated Graphite Nanoplatelets", *Carbon*, (2007).
- [28] Fukushima, H, Drzal,L.T., Rook, B.P. & Rich, M. J.. Thermal Conductivity of exfoliated graphite nanocomposites, *J. Therm, Anal. Cal.* (2006).
- [29] Kalaitzidou K, Fukushima H, "A new compounding method for exfoliated graphite -polypropylene nanocomposites", *Compos Part A*, (2007)
- [30] Roberto Scaffaro, Luigi Botta, Andrea Maio, Giuseppe Gallo, PLA Graphene Nanoplatelets nanocomposites: Physical properties and release kinetics of an antimicrobial agent. *Composites Part B: Engineering*, (2016)
- [31] B. Galindo. Estudio del comportamiento susceptor de microondas de nanotubos de Carbono y Grafeno multicapa para su aplicación en el calentamiento de polímeros. (2016)
- [32] Yichao Li¹, Xianrong Huang^{1,3}, Lijian Zeng, Renfu Li, Huafeng Tian, Xuewei Fu, Yu Wang, and Wei-Hong Zhong. A review of the electrical and mechanical properties of Carbon nanofiller-reinforced polymer composites. *J. Materials Science*, (2018).
- [33] Shuying Wu, Shuhua Peng and Chun H. Wang. Multifunctional Polymer Nanocomposites Reinforced by Aligned Carbon Nanomaterials. *Polymers*, (2018).
- [34] Francis Avilés, Andrés I. Oliva-Avilés, and Marco Cen-Puc. Piezoresistivity, Strain, and Damage Self-Sensing of Polymer Composites Filled with Carbon Nanostructures. *Advanced Engineering Materials*, (2018).
- [35] David J. Cook, Hayden H. Chun, Douglas W. Van Citters. Mechanical and Electrical Characterization of Two Carbon/Ultra High Molecular Weight Polyethylene Composites Created via Equal Channel Angular Processing, *J. Eng. Mater. Technol* 141(2), (2018)
- [36] Luigi Egiziano, Patrizia Lamberti, Giovanni Spinelli, Vincenzo Tucci, Rumiana Kotsilkova, Sonia Tabakova, Evgeni Ivanov, Clara Silvestre, and Rosa Di Maio, Morphological, rheological and electrical study of PLA reinforced with Carbon-based fillers for 3D printing applications. *AIP Conference Proceedings* 1981, 020152. (2018)
- [37] Marconi S, Alaimo G, Mauri V, Torre M, Auricchio F. Impact of graphene reinforcement on mechanical properties of PLA 3D printed materials. *IEEE MTT-S International Microwave Workshop Series on Advanced Materials and Processes for RF and THz Applications (IMWS-AMP)*. (2017)
- [38] Liping Zhang, Hao Dong, Min Li, Liangan Wang, Yining Liu, Lejun Wang, and Shaohai Fu. Fabrication of Polylactic Acid Modified Carbon Black Composites into Improvement of Levelness and Mechanical Properties of Spun-Dyeing Polylactic Acid Composites Membrane. *ACS Sustainable Chem. Eng.* (2018)

- [39] Pietro Cataldi a, Ilker S. Bayer, Gabriele Nanni, Athanassia Athanassiou, Francesco Bonaccorso, Vittorio Pellegrini, Antonio Esau del Rio Castillo, Filiberto Ricciardella, Sergey Artyukhin, Marc-Adrien Tronche, Yury Gogotsi, Roberto Cingolani. Effect of graphene nano-platelet morphology on the elastic modulus of soft and hard biopolymers. *Carbon*. (2016).
- [40] Yunfeng Li, Jiahua Zhu, Suying Wei, Jongeun Ryu, Luyi Sun, Zhanhu Guo. Poly(propylene)/Graphene Nanoplatelet Nanocomposites: Melt Rheological Behavior and Thermal, Electrical, and Electronic Properties. *Macromol. Chem. Phys.* (2011)
- [41] K. Prashantha & F. Roger. Multifunctional properties of 3D printed poly(lactic acid)/graphene nanocomposites by fused deposition modeling. *Journal of Macromolecular Science, Part A, Pure and Applied Chemistry*, Volume 54, 2017 - Issue 1 (2016).
- [42] Defeng Wu, Qiaolian Lv, Saihua Feng, Jianxiang Chen, Yang Chen, Yaxin Qiu, Xin Yao. Polylactide composite foams containing Carbon nanotubes and *Carbon Black*: Synergistic effect of filler on electrical conductivity. *Carbon*. (2015)
- [43] Larissa Cristina Sanchez. Avaliações e correlações das propriedades reológicas, mecânicas e de cinética de cristalização de polímeros utilizados em processo de impressão 3D por FFF. (2018)
- [44] Ma-Hock et al. Comparative inhalation toxicity of multi-wall carbon nanotubes, graphene, graphite nanoplatelets and low surface carbon black. *Particle and Fibre Toxicology*. *Particle and Fibre Toxicology* volume 10, Article number: 23. (2013)